

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Fisiología de los Procesos Industriales



TESIS DOCTORAL

Físico-química de la precipitación del hierro como jarosita

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Ángel Hernández Fernández

DIRECTOR:

Antonio de la Cuadra Herrera

Madrid, 2015

$$\begin{array}{r} 155 \\ \hline 80 \end{array}$$

T. S. Walter



5310316160

X-53-30434-3

Departamento de Fisicoquímica de los procesos industriales
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980

© Angel Hernández Fernández
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-39404-1980

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
EN QUIMICA INDUSTRIAL PRESENTA :

ANGEL HERNANDEZ FERNANDEZ

FISICO-QUIMICA DE LA PRECIPITACION DEL
HIERRO COMO JAROSITA

DIRECTOR : ANTONIO DE LA CUADRA HERRERA
Dr. EN QUIMICA INDUSTRIAL, PROFESOR DE INVESTIGACION
DEL C.S.I.C.

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE FISICO-QUIMICA DE LOS PROCESOS
INDUSTRIALES

1980

Quiero expresar mi agradecimiento al Prof. de Investigación Dr. D. Antnio de la Cuadra Herrera, por su gran interes en la dirección de esta Tésis Doctoral.

Al Profesor Dr. D. Jose Luis Otero de la Gandra, por sus valiosas sugerencias y la ayuda prestada en la elaboración de esta Tesis.

Deseo así mismo expresar mi sincera gratitud, a los Drs. D. Jose Luis Limpo Gil, D. Sebastian Aner Amezaga y D. Angel Luis Martin, por su desinteresada ayuda, así como a D. Dionisio Siguin del Dedo.

Agradezco al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, las facilidades recibidas, en todo nomento, para la realización de las investigaciones que se exponen en esta Memoria.

Quiero agradecer finalmente, al Departamento de Fisicoquímica de los Procesos Industriales, y a su Director el Profesor Dr. D. Luis Gutierrez Jodra, por su amabilidad en leer y comentar este trabajo, y por actuar de Ponente del mismo.

INDICE

INDICE

	<u>Página</u>
I.- INTRODUCCION.....	1
1.1. Evolución histórica de la metalurgia del cinc.....	2
1.2. El problema de los ferritos.....	7
1.2.1. Tostación de los sulfúros y forma- ción de ferritos.....	8
1.2.2. Proceso de la Jarosita.....	14
II.- EL PROBLEMA DEL APROVECHAMIENTO DE LA JAROSITA.	17
2.1. Aprovechamiento integral de la jarosita....	18
2.2. Técnica Experimental.....	18
2.3. Estudio de la variables que intervienen en el proceso.....	22
2.3.1. Efecto de la temperatura.....	23
2.3.2. Tiempo de reacción.....	23
2.3.3. Concentración de sólidos en las pul- pas tratadas.....	27
2.3.4. Influencia de la concentración de á- cido libre.....	30
2.3.5. Efecto de la concentración de SO ₂ en solución.....	32
2.4. Lixiviaciones no reductoras.....	32
2.5. Recuperación de los componentes metálicos..	34
2.5.1. Recuperación del Indio por extracción....	

-IV-

	<u>Página</u>
con disolventes.....	34
2.5.2. Recuperación de cinc.....	35
2.5.3. Recuperación de cobre.....	36
2.5.4. Recuperación de plomo.....	37
2.6. Eliminación del Hierro.....	38
2.7. Análisis de los resultados y Plan de Trabajo.....	42
III.- PRECIPITACION DE LA JAROSITA (Estudios Previos).	48
3.1. Consideraciones generales y equilibrios químicos.....	49
3.2. Variación de la acidez en el sistema:	
$\text{SO}_4\text{Zn}-\text{SO}_4\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$	51
3.3. Concentración de los diversos complejos de hierro.....	53
3.4. Variación de la acidez en el transcurso de una reacción de precipitación de jarosita.....	55
IV.- CINETICA Y MECANISMO DE LA PRECIPITACION DE LA JAROSITA.....	69
4.1. Técnica Experimental.....	70
4.2. Ensayos Preliminares.....	71
4.3. Cristalización.....	77
4.4. Estudio teórico de la influencia de la variación de la superficie de siembra y --	

	<u>Página</u>
concentración de amonio.....	87
4.5. Estudio experimental de la influencia de las distintas variables.....	90
4.5.1. Superficie de cristalización.....	90
4.5.2. Concentración del ión amonio.....	92
4.5.3. Acidez.....	95
4.5.4. Temperatura.....	100
4.6. Interpretación de los resultados. Mecanis mo de la reacción.....	102
V.- TRANSFORMACION DE LA JAROSITA EN HIDROXIDO....	105
5.1. Problemática de la jarosita.....	106
5.2. Procedimientos propuestos.....	106
5.2.1. Estudio de la calcinación.....	108
5.2.2. Tratamiento con amoníaco.....	114
5.2.3. Cinética de la transformación.....	115
5.2.4. Mecanismo de la reacción.....	125
5.3. Identificación del Hidróxido.....	126
VI.- EL $\text{Fe}(\text{OH})_3$ COMO NEUTRALIZANTE.....	139
6.1. Cinética de disolución del $\text{Fe}(\text{OH})_3$	140
6.2. El $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como neutralizante.....	149
VII.- CONCLUSIONES.....	163
VIII.- BIBLIOGRAFIA.....	166

C A P I T U L O I

I N T R O D U C C I O N

R E S U M E N

En la producción de metales por vía húmeda, la presencia de hierro en las soluciones crea un grave problema para su separación, problema que se hace notar especialmente en la obtención de cinc. En este capítulo de introducción se pasa una rápida revista a la metalurgia de este elemento de mostrando cómo la tecnología ha ido sin alternativa, (salvo el discutido proceso de la Imperial Smelting), a la vía hidrometalúrgica, y como, la formación de ferrito de cinc, durante la tostación previa de la mena de sulfuros, exige al proceso hidrometalúrgico, la puesta a punto de un método de eliminación de hierro. Este proceso, desarrollado por primera vez por una empresa española, está, como todo proceso tecnológico, basado en un cierto empirismo industrial, siendo el objeto de ésta Tesis Doctoral profundizar en su mecanismo, para a su vez, contribuir en lo posible a su mejora.

1.1 EVOLUCION HISTORICA DE LA METALURGIA DEL CINCO

Dada la volatilidad del cinc a la temperatura a que se verifica la reducción con carbón de su óxido, es difícil comprender como en los albores de la Historia, pudo el hombre llegar a obtener este metal. Sin embargo, en las ruinas de Cameron, destruido 500 años a.C., se encontraron unos brazaletes con cinc, e incluso de mayor antigüedad, es un ídolo encontrado en Dacian, cerca de Dordoscho, en Transilvania, Rumania, que contenía un 87,52% de cinc, 11,41% de plomo y 1,07% de hierro.

Las primeras noticias históricas sobre este metal se deben a Estrabón, que cuenta que en las comarcas de Andeira y de Troas se encontraba una piedra que quemada se "convertía en hierro". Fundiéndola con una piedra especial (tal vez pizarra bituminosa), goteaba de ella una especie de plata (pseudargyras), que en combinación con el cobre, formaba el latón (aurichalcum).

La producción comercial del cinc comienza en la India en el siglo XIV, con la explotación de los depósitos de Zawar en 1382 los cuales se trabajaron casi ininterrumpidamente hasta 1830 reabriéndose en 1940. En Europa la producción industrial no comienza hasta el siglo XVIII, siendo hasta entonces el metal importado de la India. En 1730 fundó Isaac Lawson la primera fábrica en Inglaterra para obtener cinc en gran escala en crisoles, y en 1743 J. Champión obtuvo una patente para la destilación fundando en 1745 en Bristol una fábrica que debía producir 200 toneladas de cinc a partir de blendas.

Desde entonces, y sólo con diferentes mejoras en la tecnolo-

gía del proceso, la obtención del cinc, por vía térmica, ha llegado hasta nuestros días con la única aportación destacable del proceso New Jersey, de destilación en columna, que permitía llegar a un cinc de 99,995% de pureza.

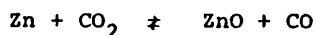
El hecho de que, pese a su fuerte electronegatividad, el cinc pueda depositarse a partir de soluciones de sus sales (debido a la sobretensión de hidrógeno), hizo que en el siglo pasado, con el nacimiento de la industria electroquímica, se pensara en la obtención del cinc por este medio. Así, en 1881, León Létrange registra en Francia la primera patente de obtención de cinc por vía electrolítica, según un método que en esencia, es el que aún hoy día se emplea comercialmente. Las primeras plantas que se montan según el nuevo proceso se ubican una en Inglaterra y otra en Nueva Gales del Sur, aunque ninguna de ellas llega a funcionar. La primera planta con éxito comercial, entra en funcionamiento en 1915 en Anaconda, Montana (Estados Unidos), debido al esfuerzo combinado de dos compañías, la Anaconda Copper Mining Co. y la Consolidated Mining and Smelting Co. con una capacidad de 25 t/día y sirve de base para la construcción, un año más tarde, de una planta de 100 t/día, por la compañía Anaconda Copper Mining en Great Falls en Montana, y otra de análoga capacidad por Consolidated en Trail, en Columbia Británica (Canadá).

En 1918 La Electrolytic Zinc Company of Australasia, monta su planta en Rosdon, Tasmania (Australia), y a ella siguen las principales empresas productoras de cinc: La Det Norske Zinkkompani en Odda, Noruega, la American Smelting and Refining Co. en Corpus Cristi, en Texas (Estados Unidos), la Bunker Hill Co, en

Keillogg, Idaho (Estados Unidos), etc.

Aunque sale de esta Memoria, esta breve revisión histórica no quedaría completa, si no se hiciera mención del proceso de la Imperial Smelting, con sus plantas comerciales en funcionamiento en Inglaterra y Australia. El proceso es de una enorme originalidad y propugna el tratamiento conjunto del cinc con el plomo al que siempre está unido en sus minerales. Se trata de una reducción en un horno de cuba de forma que, en crisol se obtiene el plomo, mientras que el cinc se obtiene en forma volátil por el tragante.

Debido a la reversibilidad de la reacción:



que se desplaza hacia la derecha a bajas temperaturas, al condensarse el cinc, debe oxidarse por el CO_2 que llevan los gases, lo que imposibilita su obtención en forma metálica. El problema lo resuelve el nuevo proceso utilizando un cambiador de contacto que emplea como refrigerante, una lluvia de plomo fundido que, conforme sube, permite "congelar" la reacción. El enfriamiento del líquido obtenido facilita la separación, por decantación, de los dos metales.

La minería y metalurgia del cinc en España han tenido su origen en las explotaciones de carbon del norte de la península. El 14 de noviembre de 1833 una Real Orden, firmada por la Reina Regente María Cristina concedía a la "Real Compañía Asturiana de Minas de Carbón" los yacimientos de hulla de Ajao y Santa María del Mar, enclavados en la costa asturiana, al oeste de Avilés; en el art. 6 de la Real Orden en cuestión

se precisaba que "Su Majestad concedía a la nueva sociedad la denominación de Real Compañía Asturiana de Minas de Carbón, así como el privilegio de poder ostentar el escudo de las armas reales en edificios, fábricas, talleres y almacenes de su propiedad e igualmente en sus productos. La sociedad gozará además de todas las franquicias, excepciones y prerrogativas, que se otorgan a los establecimientos similares, por las leyes, pragmáticas y de claraciones promulgadas en nombre de Su Majestad, como así mismo, de la protección especial que en favor de la industria minera, se determina en el art.35 del Real Decreto de 4 de junio de 1825". En este Decreto se concede franquicia aduanera a la importación de equipo y se exime del impuesto del 5% sobre la producción y del cánón de superficie.

La empresa se monta en Arnao con un capital que asciende a 450.000 reales de vellón, pero, pese a los esfuerzos de su promotor Adolphe Lesoinne, ingeniero de minas, Prof. de la Universidad de Lieja, y a las franquicias anteriormente mencionadas, la industria languidece por no existir entonces en Asturias una industria consumidora de hulla. Es un sobrino suyo, Jules van der Heyden a Hauzeur, quien en 1849, concibe la idea de implantar en España la metalurgia del cinc que se había montado años antes en Renania y Alta Silesia. Para ello se contratan los servicios de Bernardo-Emilio Schmidt, doctor en Ciencias físico-químicas por la Universidad de Dresde que debe montar un proceso de tratamiento de las calaminas de Guipuzcoa con el carbón de Arnao.

En enero de 1854 se promulga una Real Orden extendiendo a

nombre de Real Compañía Asturiana de Minas a la nueva empresa que comenzó llamándose Societé pour la Production de Zinc en Espagne. El 19 de abril de 1855 se envia a Madrid el primer lingote de cinc, de 39,5 libras de peso, con la marca R.C.A. y las armas reales españolas.

En 1907, la Sociedad Minera y Metalúrgica de Peñarroya, S.A. (esta francesa, como la otra belga, pese a sus nombres españoles), instala en su complejo industrial de Pueblo Nuevo del Terrible, en Cordoba, la primera planta de tratamiento de blendas (R.C.A. empleaba, como queda dicho, calaminas) con un taller anejo para fabricar ácido sulfurico del que obtenia superfosfatos, para aprovechar así los gases de tostación de la blenda.

Mientras que esta planta, por las incidencias del mercado, hubo de cerrar en 1926, la Real Compañía Asturiana de Minas tuvo una marcha ininterrumpida gracias al descubrimiento en Reocín en 1856, por el Baron de Hauzeur, de unos afloramientos de calaminas que en su estado natural contenían más del 50% de Zn.

En 1959, intimamente ligada a la R.C.A. se funda, con capital español, la Asturiana de Zinc, S.A. que en su fabrica de San Juan de Nieva, cerca de Avilés, pone en funcionamiento la fabricación de cinc electrolítico, primero a partir de los calcinados (impropiamente llamados así en el "argot" de la industria, ya que su nombre correcto es el de "tostado") que recibe de Arnau que después de 100 años de funcionamiento ininterrumpido cesa en la producción de cinc, y despues al montar sus hornos fluo-solid hace el tratamiento directo a partir de las blendas.

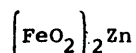
Casi simultaneamente, en 1960, se monta en Cartagena la Española de Zinc, S.A. que tambien, por via electrolitica inicia la produccion de cinc.

1.2.- EL PROBLEMA DE LOS FERRITOS

Hoy día la materia prima para la obtención del cinc la constituye la blenda y dejando aparte especies más bien de museo, que de uso industrial, como las blendas acarameladas de los Picos de Europa, esta blenda se encuentra en mineralizaciones mezclada con galena y pirita, de las que se separa por un proceso de molienda y flotación.

El concentrado de galena, salvo casos excepcionales, como ocurre en el mineral de Rubiales, lleva un contenido de hierro del orden de un 5% al menos. Este hierro procede, por una parte, de sustitución isomorfa de átomos de cinc por átomos de hierro en la red de la blenda; otra parte procede de los mixtos obtenidos en la molienda y finalmente hay otra parte, la menor, que corresponde a la fracción pirítica que por arrastre mecánico acompaña al concentrado de blenda.

Durante la tostación, es evidente que el hierro pirítico se transforma integramente en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mientras que el existente en la red, así como una parte del existente en los mixtos, al sobrepasarse en la tostación los 600°C necesarios para esta reacción se transforma en ferrito de cinc



compuesto de estructura perfectamente definida, tipo espinela

que desde un punto de vista químico, se caracteriza por su gran estabilidad, frente a los ácidos y los alcalis.

Las constantes fisicoquímicas del ferrito de cinc se encuentran tabuladas y de acuerdo con las tablas de Wagman⁽¹⁾, se le asignan los siguientes valores:

$$\Delta G = - 254,2 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S = 36,2 \text{ cal/}^{\circ}\text{C.mol}$$

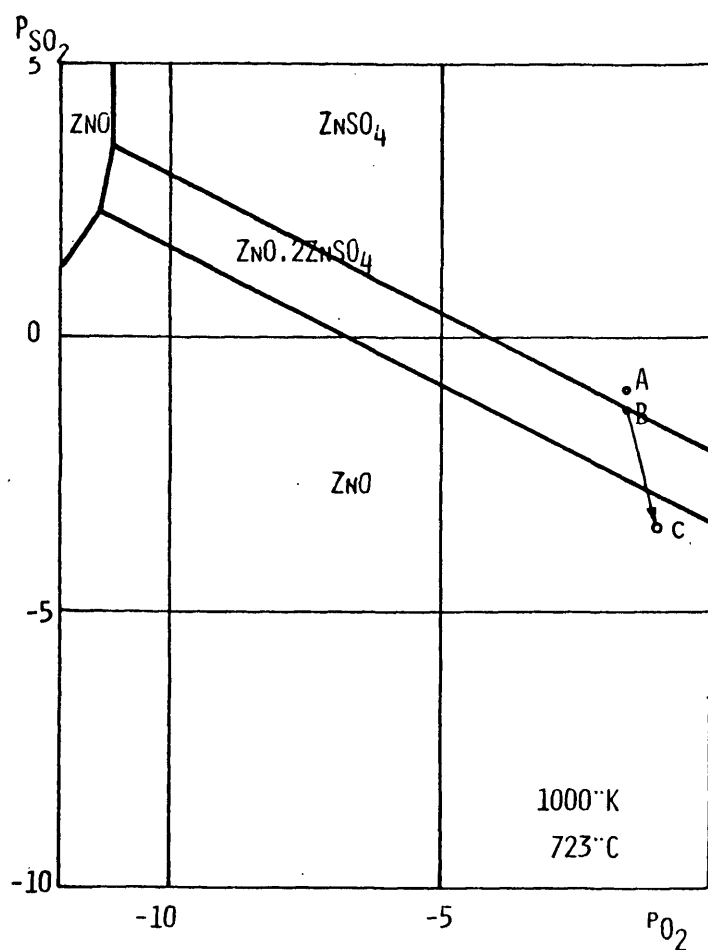
La insolubilidad de este ferrito de cinc en soluciones diluidas de ácido, junto con la masa de solución que embebe este sólido, es la principal fuente de pérdidas de cinc, en el tratamiento por vía húmeda del tostado.

Frente a este problema, se presentan dos posibilidades, que se van a discutir a continuación: controlar la formación de ferrito, y forzar su disolución mediante el empleo de ácido concentrado.

1.2.1.-TOSTACION DE LOS SULFUROS Y FORMACION DE FERRITOS

En las figuras 1.1, se muestra el diagrama de fases del sistema Zn-O-S, a diversas temperaturas, tomados de Ingraham y Kellogg⁽²⁾ y en el que se marcan dos puntos A y B correspondientes a la tostación con gases ricos, punto A, y pobres, punto B.

De acuerdo con esta grafica, parece evidente que si se quiere obtener ZnO en la tostación, es necesario llevarla a cabo por encima de los 900°C. ya que, a temperaturas inferiores se formaría SO_4Zn ó al menos $\text{ZnO}.\text{SO}_4\text{Zn}$, los cuales crearían



Figuras, 1.1(a-d).- Equilibrio estable bivalente del sistema

(1.1-a). Zn - O - S.

Condiciones Operativas:

Punto A: 4% O₂, 10% SO₂

Punto B: 4% O₂, 4% SO₂

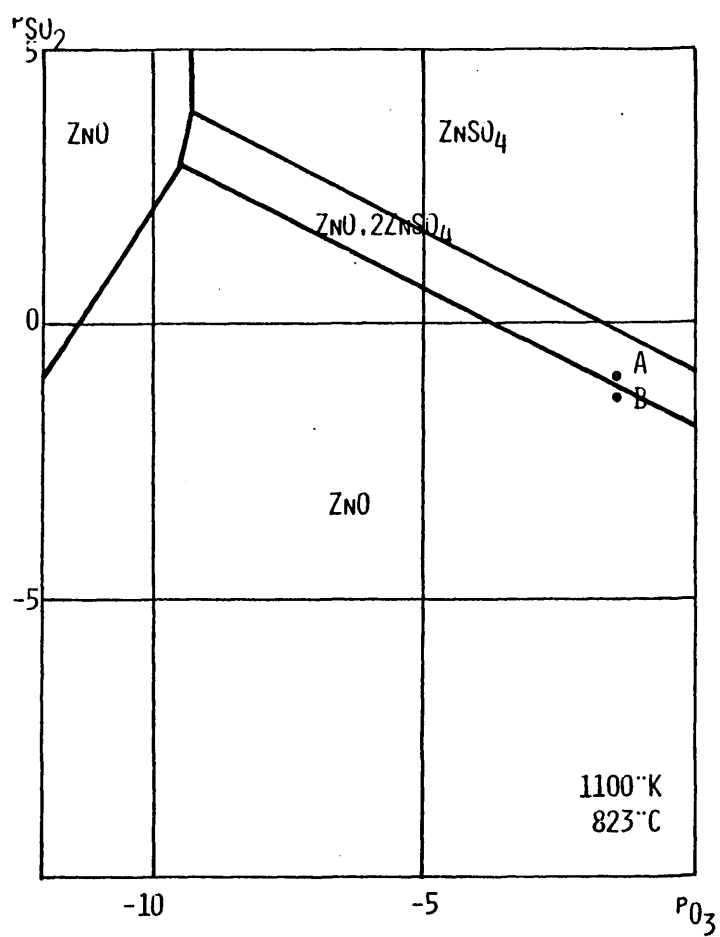


Figura 1.1-b.

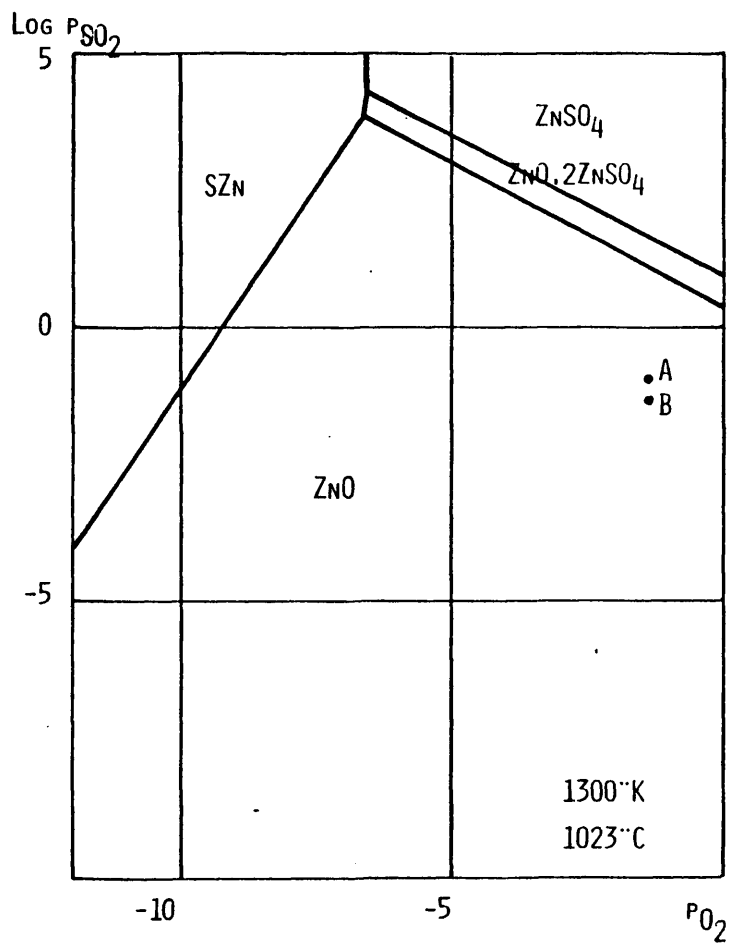


Figura 1.1-c.

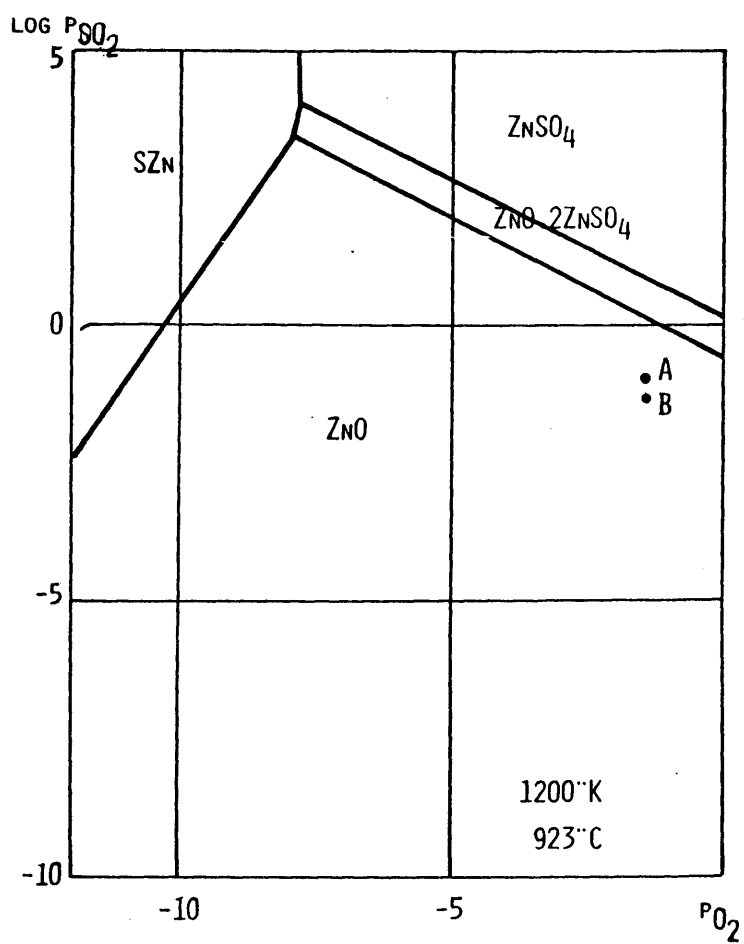


Figura 1.1-d.

problemas en la electrolisis, ya que en ella se tiene:



(Siendo F el Faraday de corriente = 96400 Culombios)

De forma que el ácido sulfúrico que se produce es el que lixivia el óxido de cinc obtenido en la calcinación. Debido a que esta reacción de electrolisis-lixiviación se realiza en circuito cerrado, si el calcinado lleva sulfato de cinc, cuya disolución no consume ácido, el electrolito circulante se iría cargando peligrosamente de este compuesto, con los consiguientes problemas en la marcha del proceso^{1*}.

De acuerdo con esto, los hornos de lecho fluidizado trabajan a una temperatura del orden de los 950°C, mientras que los hornos de tostación súbita trabajan a temperaturas superiores a los 1000°C.. Con lo cual el problema de los ferritos no hay más remedio que abordarlo en la forma que se indica más adelante.

Cuando la tostación se hacía en hornos de pisos no era necesario recurrir a temperaturas tan altas como las indicadas, entre otras razones porque, ni era posible controlar con tanta precisión el exceso de aire para llegar a estas temperaturas, ni era conveniente por el peligro que se presentaba de rotura de las partes móviles.

En estos casos, la temperatura de trabajo era de unos 800°C y debido al gran exceso de aire empleado, los gases resultantes escasamente alcanzaban el 5,5% de SO₂, mínimo que se exigía por el método de Contacto para la fabricación de ácido sulfúrico.

(*) Ver nota 1 al final del capítulo.

Precisamente, por esta razón, aparte de los problemas de capacidad de producción que tienen los hornos de pisos, limitados a 100 tn/día (como máximo 200), al haberse abandonado el sistema de las cámaras de plomo, que permitían gases pobres, para pasar se al sistema de contacto, se ha ido también a la tostación en lecho fluido o a la tostación súbita.

En la tostación en hornos de pisos, con una temperatura máxima de 800°C las condiciones son sulfatantes y naturalmente en estas condiciones el hierro forma Fe_2O_3 pero su poder ácido es tan pequeño que no puede desplazar al SO_3 unido al ZnO y por consiguiente formar ferrito. Una vez completada la tostación, el calcinado desciende por el horno a los pisos inferiores donde se encuentra con gases fríos y cada vez más pobres en SO_2 , de forma que si bien, al bajar la temperatura descienden, como puede verse en la fig. 1.1, la recta de separación de las fases ZnO con la $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{Zn}$, evoluciona más rápidamente el punto figurativo B que pasa a un valor tal como el C, lo que da lugar a que se descomponga el sulfato básico sin que ya pueda formarse ferrito de cinc.

1.2.2. PROCESO DE LA JAROSITA

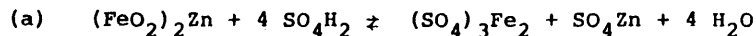
Como se ha indicado anteriormente los fundidores de cinc han abandonado, por razones tecnológicas, los antiguos hornos de pisos y han perdido por tanto, la posibilidad de evitar la formación de ferrito. Ante este problema no queda más que dos soluciones. O resignarse a las pérdidas de cinc correspondientes, en aras de una mejor tecnología o buscar una manera de recuperar

el cinc contenido en los residuos de la lixiviación.

A la solución de este problema llegaron de una manera simultánea tres empresas productoras de cinc, la española Asturiana⁽³⁾ de Zinc, la noruega Det Norske Zinkkompani y la australiana Electroly Zinc Company. El proceso, del que se han dado datos técnicos⁽⁴⁾, como de sus fundamentos⁽⁵⁾, puede sintetizarse en esencia, en los siguientes pasos.

El residuo de ferrito de cinc, procedente de la lixiviación del "calcinado", con el electrolito de retorno se lleva a una segunda lixiviación con ácido sulfúrico concentrado, a unos 100°C, condiciones que permiten disolver en su totalidad el ferrito (a).

A continuación se neutraliza el exceso de ácido con calcinado y mediante la adición de un alcali, bien como tal, bien en forma de sulfato, se consigue eliminar el hierro de la solución debido a la formación de una jarosita alcalina (b).



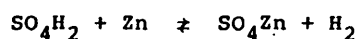
de forma que queda el cinc en solución mientras el hierro se separa en forma de esta sal básica.

Posteriormente al proceso de la jarosita se han propuesto otros métodos para eliminar el hierro, tal como el desarrollado por Vieille Montagne⁽⁶⁾ denominado de la goetita y el método japonés⁽⁷⁾ denominado de la hematites. Un cuarto proceso denominado de conversión⁽⁸⁾ propugnado por finlandeses y españoles (Otokumpo y Española del Zinc)^{2*}.

(2*) Ver nota 2 al final del capítulo.

NOTAS AL CAPITULO I

- 1) Como en la practica suele haber siempre, una cierta producción de ácido en exceso, para su eliminación del electrolito, hay que recurrir a soluciones drásticas, tales como, añadir recortes de cinc:



- 2) En un trabajo reciente de Mager⁽⁹⁾ se analizan desde un punto de vista económico estos procesos. Sin embargo, en este trabajo no se tiene en cuenta la ventaja fundamental del proceso de la jarosita, que mediante la precipitación del hierro en forma de sulfato, hay un drenaje de ácido sulfúrico del proceso (que previamente se ha neutralizado por el óxido de hierro del ferrito), que evita la necesidad de recurrir a la reacción indicada en la nota anterior.

C A P I T U L O I I

EL PROBLEMA DEL APROVECHAMIENTO DE LA

JAROSITA

INTRODUCCION

La precipitación del hierro como jarosita es probablemente la mejor solución al problema de los ferritos. Sin embargo, constituye un voluminoso residuo, en la metalurgia del cinc, actualmente inaprovechable.

En este Capítulo se describe un proceso que podría ser una solución teórica al problema del aprovechamiento de la jarosita. Este proceso, en esencia, consiste en una lixiviación reductora en presencia de SO_2 , recuperación del In y Zn por extracción con disolventes y obtención de un óxido de hierro puro por hidrólisis a alta presión.

Aunque el proceso propuesto, podría ser una solución al problema, el análisis de los resultados indica que un conocimiento más a fondo de la fisico-química del proceso, podría contribuir a conseguir una solución apropiada. Este estudio constituirá el objeto de esta Tesis, que será expuesto en los Capítulos siguientes.



2.1.- APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE LA JAROSITA*

La jarosita, que se forma como un residuo en la obtención electrolítica del cinc, es un medio, como ya se ha dicho, para eliminar el hierro que acompaña a las blendas. Estas últimas contienen además, pequeñas cantidades de indio y otros metales raros, valiosos y escasos, que en estado puro alcanzan precios elevados. Además, las jarositas van acompañadas de residuos no disueltos en ácido sulfúrico durante la fase de lixiviación. Estos residuos contienen cantidades apreciables de cinc, formando parte de los ferritos, que por si mismas justificarían un tratamiento de los residuos jarosíticos. Existen además, pequeñas cantidades de cobre y cadmio y una cantidad significativa de plomo en forma de sulfato, formado en el tratamiento con ácido sulfúrico mencionado anteriormente. Existen también otras impurezas, no recuperables, como sílice y arsénico.

Se ha estudiado un método de lixiviación de las jarositas en un medio ácido reductor, con ácido sulfúrico en presencia de anhídrido sulfuroso. El rendimiento de solubilización obtenido supera el 90%, si las variables de lixiviación se mantienen en un intervalo de valores adecuado.

2.2.- TECNICA EXPERIMENTAL.

La muestra de jarosita**, se secó, desmenuzó y homogeneizó, para obtener una composición constante. Se ha utilizado un autoclave de acero inoxidable, con una capacidad de unos 12 litros,

* Este capítulo está basado en un trabajo⁽¹⁰⁾, del que el doctorando es coautor.

** Ver tabla 2.1, al final del capítulo.

figura 2.1, con calefacción eléctrica exterior, control de temperatura con un margen de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, serpentín de refrigeración interior, agitación, toma de muestras y suministro de SO_2 de una botella con manoreductor para regulación de la presión. Durante las experiencias se trabajó con un volumen útil de siete litros.

Los análisis de las soluciones se hicieron normalmente por absorción atómica, excepto en algunos casos en que utilizaron métodos químicos ordinarios.

En el caso del indio en solución, aún siendo la absorción atómica un procedimiento muy selectivo, se obtenían valores muy bajos. La presencia de sulfatos y de hierro en grandes cantidades, al elevarse mucho la temperatura por efecto de la llama, y probablemente debido a un fenómeno de tipo hidrolítico daba lugar a que se obtuvieran valores de la concentración de indio inferiores a los reales. Para tomarlas como punto de referencia, se prepararon soluciones sintéticas con concentraciones conocidas de indio y una composición aproximada a las soluciones reales en cuanto a los demás elementos. Al comparar estas soluciones con los patrones ordinarios, se obtuvieron los mismos efectos, es decir, valores inferiores a los que verdaderamente existían. Se prepararon gráficas que daban la concentración verdadera frente a la que se obtenía en los análisis, empleándose para los análisis reales, como se aprecia en la figura 2.2.

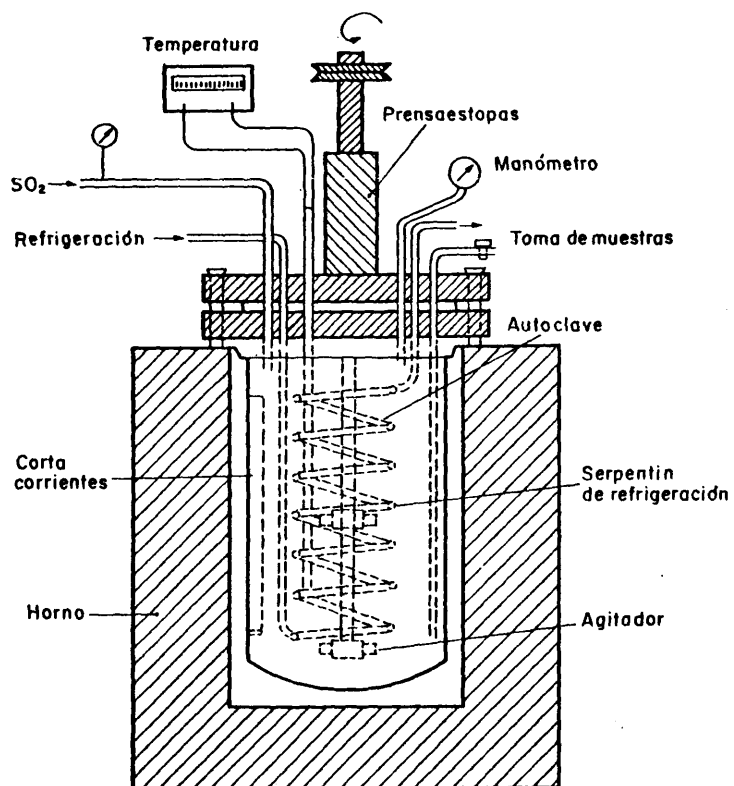
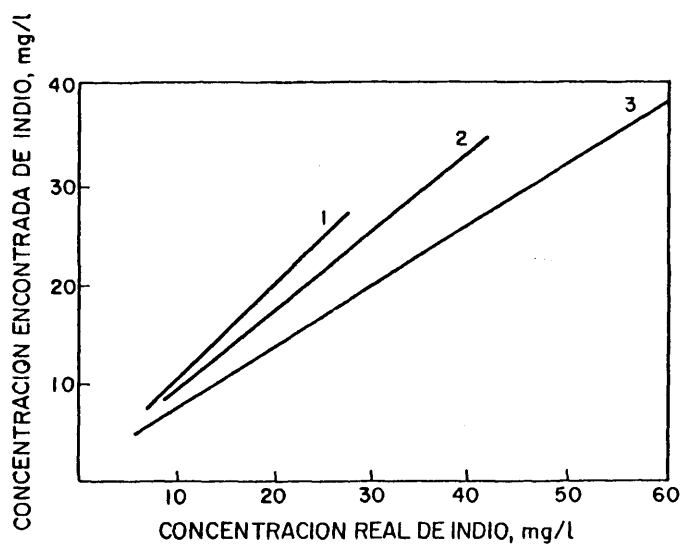


Fig.- 2.1. Autoclave para lixiviación.

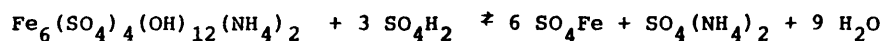


1 en presencia de 14 g/l de Fe^{++}
 2 " " " 29 " " "
 3 " " " 58 " " "

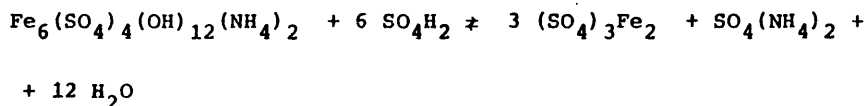
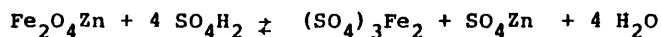
Fig.- 2. 2. Gráficas de corrección de concentración en el análisis de indio.

2.3.- ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE INTERVIENEN EN EL PROCESO

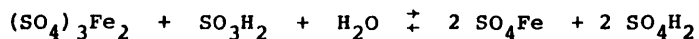
Al disolverse las jarositas en presencia de un reductor se verifica un proceso de reducción de los iones férricos, de la jarosita, a ión ferroso en la solución. La solubilidad de las jarositas es muy pequeña, incluso en medio ácido, y sin la presencia de un reductor no es posible la disolución total. En presencia de SO_2 disuelto se verifica una reacción química que permite obtener un producto soluble, según:



que es la reacción global que tiene lugar. En la solución está presente, durante cierto tiempo, el ión férrico procedente de la disolución de los ferritos y de la jarosita, según las reacciones:



La presencia de SO_2 en la solución puede reducir el ión ferrico a ión ferroso, según la reacción:



Durante la lixiviación de jarositas con ácido sulfúrico en condiciones no reductoras, es decir sin SO_2 , se ha observado la presencia de ión amonio en la solución, lo cual prueba que parte de la jarosita se ha disuelto por efecto del ácido en caliente,

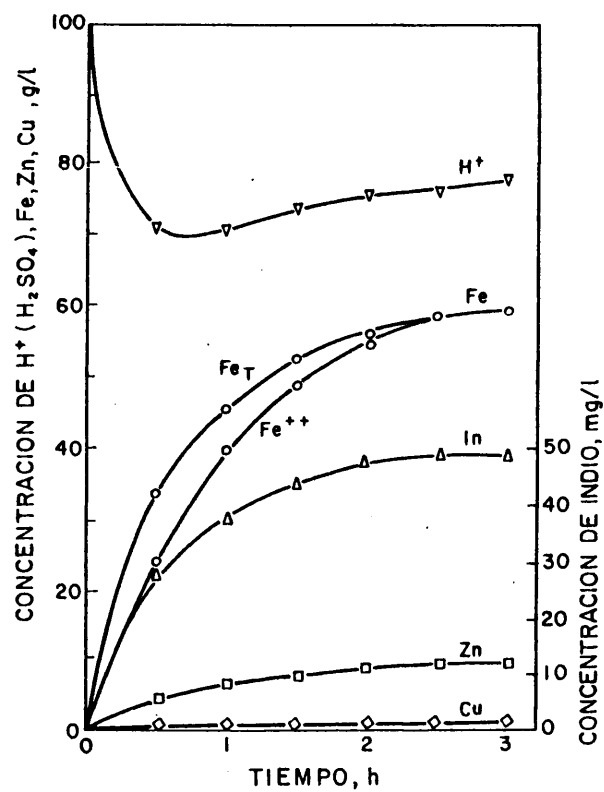
pero el proceso es mucho más lento y tiene lugar en una proporción limitada. En un proceso de lixiviación, en presencia de un reductor, se produce, un desplazamiento del equilibrio de disolución de jarosita, al disminuir la concentración de los iones ferricos por efecto del reductor, acelerandose, de este modo, el proceso de disolución.

2.3.1.- EFECTO DE LA TEMPERATURA

Las lixivitaciones se han efectuado a 100°C. porque a esta temperatura tiene lugar la disolución con rendimientos superiores al 90 %, que a efectos prácticos, dado que existe aproximadamente un 5 % de productos insolubles, se puede considerar como total (el sulfato de plomo y la sílice son insolubles en ácido sulfúrico).

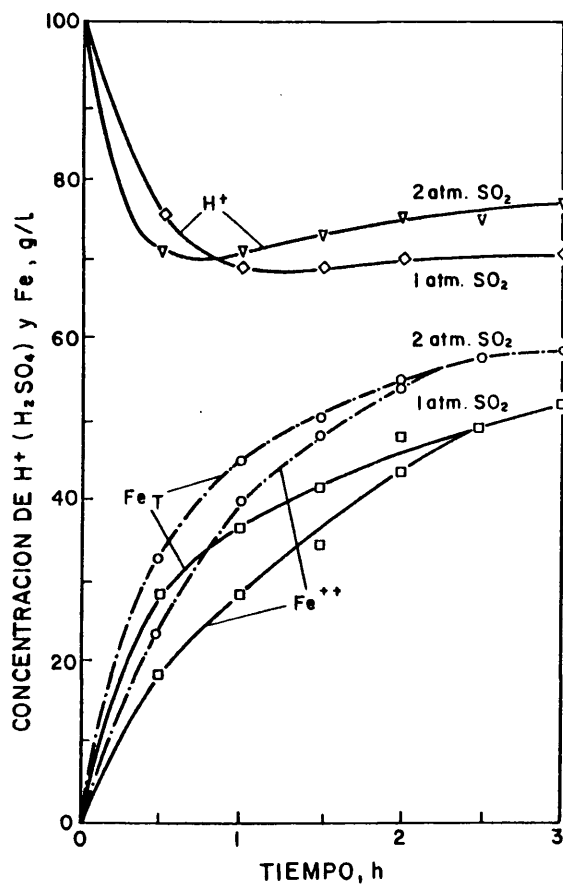
2.3.2.- TIEMPO DE REACCION

Para estudiar el proceso de lixiviación en función del tiempo de reacción, se tomaron muestras de la solución de lixiviación durante el proceso, cada media hora, a lo largo de tres horas. Las muestras, una vez tomadas, se enfriaron inmediatamente y se filtraron para separar el sólido y la solución de lixiviación presentes. En las figuras, 2.3, 2.4, y 2.5 se muestra la variación de las concentraciones de las distintas especies en solución, en diferentes condiciones, en el caso de lixivitaciones reductoras, figura 2.3, según sea la concentración de reductor, figura 2.4; y para experimentos realizados en condiciones no reductoras, fig.



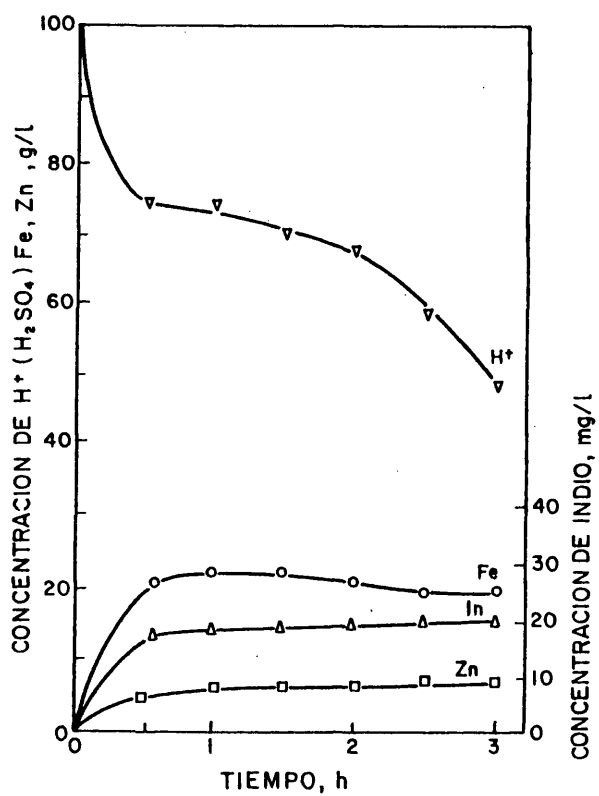
Condiciones:
 Concentración inicial de H_2SO_4 ... 100 g/l
 " " de pulpa ... 200 g/l
 Temperatura ... 100 °C
 Presión de SO_2 ... 2 Atm

Fig. - 2.3. Variación de la concentración de los diferentes elementos durante el tiempo de lixiviación de la jarosita.



Condiciones:
 Concentración inicial de H_2SO_4 ... 100 g/l
 " " de pulpa ... 200 g/l
 Temperatura ... 100°C
 Gráfica para 1 Atm SO_2
 2 Atm SO_2

Fig.- 2.4. Influencia de la concentración de SO_2 en la lixiviación de la jarosita.



Condiciones:
 Concentración inicial de H_2SO_4 ... 100 g/l
 " " de pulpa ... 200 g/l
 Temperatura ... 100°C

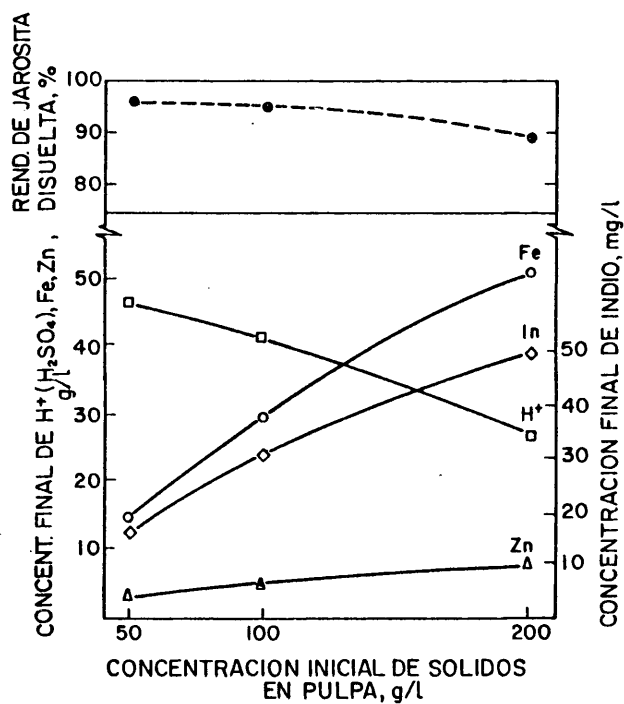
Fig. - 2.5. Lixiviación no reductora, variación de la concentración de los elementos en función del tiempo.

2.5. Como puede apreciarse, el aumento de la concentración en la solución es bastante rápido al principio y muy lento al final y existe una variación muy pequeña en la última media hora, en cuanto a las especies metálicas se refiere. Esta forma de la curva de disolución es bastante lógica, ya que al transcurrir cierto tiempo aumenta la concentración en la solución y disminuye la cantidad por disolver y también la velocidad de disolución. Por el contrario, en el caso de la concentración de ácido libre se observa al principio un fuerte descenso, que corresponde al ácido consumido en la disolución de las especies metálicas. La presencia de SO_2 con su efecto reductor de los iones ferricos deja libre una cierta cantidad de ácido sulfúrico, lo cual, unido a que después del periodo inicial disminuye el consumo de ácido, permite un ligero aumento de la concentración total de ácido libre en las fases media y final del proceso.

2.3.3.- CONCENTRACION DE SOLIDOS EN LAS PULPAS TRATADAS

La proporción inicial de sólidos en las pulpas tratadas es otra de las variables a tener en cuenta. Se han realizado experiencias con tres concentraciones de sólidos distintas, 50, 100, y 200 g/l. La figura 2.6 muestra los resultados obtenidos para las concentraciones finales de las distintas especies en solución y en cuanto al rendimiento de solubilización se refiere.

Como puede apreciarse en la figura, cuanto mayor es la proporción de sólidos, lógicamente es mayor la concentración de especies metálicas en solución y menor la concentración de ácido libre que se ha consumido en el proceso de disolución.



Condiciones:
 Concentración inicial de H_2SO_4 . . . 50 g/l
 Temperatura 100 g/l
 Presión de SO_2 1 Atm
 Tiempo 3 h.

Fig.- 2. 6. Influencia de la concentración de sólidos en la pulpa sobre la concentración final de las especies en solución y rendimiento de solubilización en la lixiviación de la jarosita.

Inicialmente se emplearon pulpas de 50 g/l de sólidos y se fué aumentando su proporción sin modificar las otras variables.

Evidentemente cuanto más baja es esta proporción, se obtienen mejores rendimientos, alcanzándose solubilizaciones prácticamente totales y mejorándose la filtración, como se ve en la tabla 2.2. En esta, se da el tanto por ciento de solubilización, teniendo en cuenta que, al existir algunos componentes insolubles en el residuo, ese valor es algo superior.

En iguales condiciones, respecto a las demas variables, puede observarse un ligero descenso del rendimiento de solubilización con el aumento de la proporción de sólidos. Siendo el hierro el componente metálico más abundante en los residuos jarosíticos, el tanto por ciento de hierro sin atacar en los residuos finales de lixiviación, respecto de la cantidad existente en la muestra original, nos dará una idea más clara del proceso de solubilización, y puede observarse como solubilización es prácticamente cuantitativa con pequeñas proporciones de sólidos. Sin embargo, desde otro punto de vista y aun siendo el grado de solubilización algo inferior para las proporciones mayores de sólidos, al ser las concentraciones de los valores metálicos superiores puede interesar más para su recuperación. Por otra parte existe un cierto límite que viene dado por la concentración de las principales especies en solución. En este caso en condiciones ordinarias la solubilidad del sulfato ferroso viene siendo de unos 60 a 62 g/l, valor que es ligeramente superior al que se obtiene para las experiencias con 200 g/l de sólidos y presiones de 2 atm de SO_2 (en estos casos

se obtuvieron concentraciones superiores a 55 g/l de Fe).

2.3.4.-INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ACIDO LIBRE

La concentración inicial de ácido sulfúrico empleado en el proceso de lixiviación de la jarosita tiene una cierta importancia, aunque sea necesaria la presencia de reductores para que tenga lugar una solubilización en una extensión razonable. La figura 2.7 muestra los valores finales de concentración de las distintas especies en solución y el rendimiento global de solubilización en función de la concentración inicial de ácido sulfúrico en igualdad de las demás variables. En la tabla 2.2 tambien puede observarse el grado de solubilización. Evidentemente la concentración de las especies metálicas principales aumenta con la concentración de ácido y el rendimiento total de disolución tambien se ve afectado, siendo de destacar que a partir de una concentración relativamente

suficiente de ácido el rendimiento o grado de solubilización expresado en tanto por ciento de jarosita disuelta no varía prácticamente al aumentar la concentración de ácido sulfúrico. En la tabla 2.2 puede verse que para concentraciones suficientes de ácido sulfúrico, es decir, 75 y 100 g/l iniciales, no varía la cantidad de jarosita disuelta (93,5%), mientras que para concentraciones de ácido inferiores (40 g/l) la solubilización es más pequeña (83%). Es decir, que con una cantidad suficiente de ácido existen otros factores que pueden ser más decisivos.

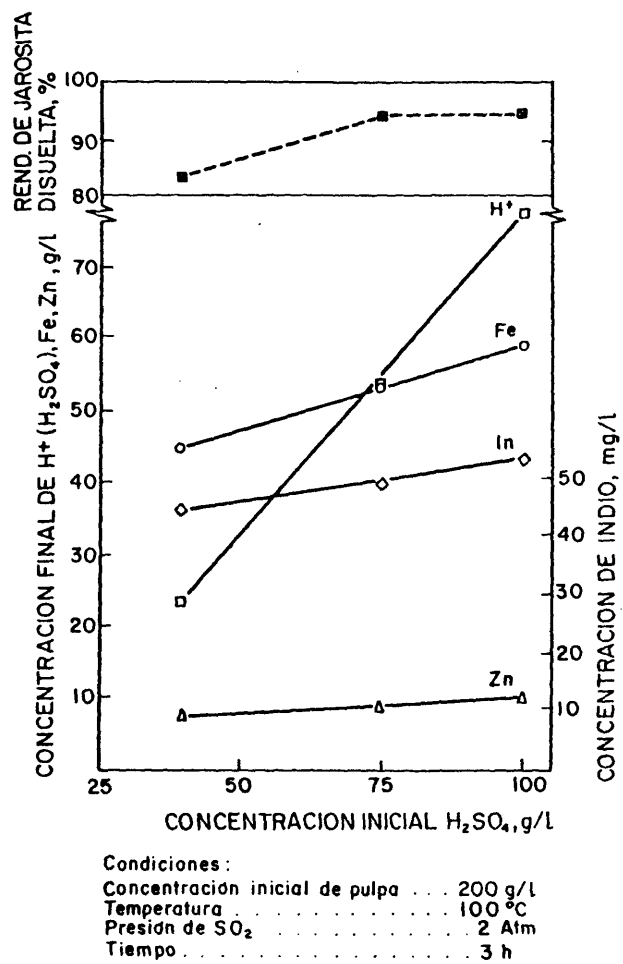


Fig. - 2.7. Influencia de la concentración inicial de ácido en la lixiviación de la jarosita sobre la concentración final de las especies disueltas y rendimiento de solubilización.

2.3.5.- EFECTO DE LA CONCENTRACION DE SO_2 EN SOLUCION

Puede afirmarse que la concentración de SO_2 presente es un factor determinante en el rendimiento del proceso. La figura 2.4 muestra claramente la influencia del SO_2 presente en la solución. Evidentemente, la concentración en la solución, es proporcional a la presión que aplica. En las tablas 2.2, 2.3, 2.4 y 2.5 se observa que, a mayor presión de SO_2 y en igualdad de las demás variables, la disolución de la jarosita es más rápida y se obtiene una mayor concentración de las especies en solución. En la tabla 2.4 puede observarse todavía mejor este fenómeno, pues se aprecia, como en las experiencias realizadas a igualdad de las demás variables excepto en el contenido inicial de ácido sulfúrico a partir de una cierta concentración, tiene un efecto determinante la presión de SO_2 , ya que se obtienen rendimientos prácticamente iguales para concentraciones de ácido distintas, hecho que ya señalamos al hablar del efecto de la concentración de ácido.

2.4.- LIXIVIACIONES NO REDUCTORAS.

Cuando no hay presente un reductor durante la lixiviación los rendimientos son muy bajos, quedando sin disolver el 60% de la jarosita original. En la fig. 2.5 y en las tablas 2.3 y 2.5 se ve la variación de las concentraciones en soluciones y en el residuo respecto de las lixivitaciones reductoras en igualdad de las otras variantes. En primer lugar se observa una diferencia en los valores de la concentración de hierro e indio en solución, pues son aproximadamente la tercera

parte del valor correspondiente a una lixiviación reductora. En cambio con el cinc y el cobre no sucede lo mismo, sino que representa el 70 ó 75% de la cantidad inicial. Se puede deducir de ello que estos elementos se encuentran en forma de ferrito que es más fácilmente soluble en los ácidos que la jarosita, mientras el hierro y el indio se encuentran en ambas formas, en los ferritos y en las jarositas, siendo en estas últimas donde se encuentran en mayor cantidad.

Existe, desde luego, en las lixivitaciones no reductoras una solubilización de las jarositas, pero en una cantidad pequeña respecto del total, ya que en estas condiciones se encuentra ión amonio en la solución y este solo procede de las jarositas. A efecto de variación de la concentración, esta disolución se produce prácticamente en la primera media hora. Sin embargo, en los ferritos la solubilización continúa, aunque de una manera más lenta, durante todo el tiempo posterior como se aprecia en la fig. 2.5 respecto de la concentración de cinc.

Para las concentraciones de hierro y amonio se observa que su valor desciende ligeramente después de la primera hora en una proporción del 10 al 15%. Esto se puede interpretar como debido a una reprecipitación de estos elementos en forma de jarosita. Es decir, que después de un primer periodo de solubilización existe un equilibrio entre la disolución de la jarosita, que continua en presencia de un ácido, y la precipitación de nueva jarosita que se forma en estas condiciones.

Este equilibrio está ligeramente desplazado en el sentido de formación de nueva jarosita que precipita al mismo tiempo que se disuelve. Mientras tanto continúa, aunque de manera más lenta, la disolución de los ferritos.

2.5.-RECUPERACION DE LOS COMPONENTES METALICOS

Los residuos jarositicos tratados contienen indio en pequeñas cantidades, así como cinc, cobre y cadmio en cantidad suficiente para poder ser recuperados con justificación económica. Esta recuperación puede llevarse a cabo por un proceso de extracción con disolventes. Existe también plomo en el residuo que se puede recuperar por otro tipo de tratamiento.

2.5.1.- RECUPERACION DEL INDIO POR EXTRACCION CON DISOLVENTES

Entre los agentes utilizados está el ácido di-2-etilhexilfosfórico (DEHPA) ⁽¹¹⁾, en distintos casos y el tributilfosfato (TBP) ⁽¹²⁾. Se ha aplicado esta técnica para la recuperación del indio contenido en las soluciones de lixiviación de la jarosita. Se ha ensayado también una mezcla de DEHPA y TOPO (óxido de trioctil fosfina) al 40 - 60% respectivamente. Esta mezcla en algunos casos presenta ciertas propiedades sinérgicas para la separación respecto del hierro, aunque en esta ocasión no representa ninguna ventaja a este respecto con el indio. En la tabla 2.6 se pueden ver los resultados obtenidos en relación con la recuperación del indio. Los agentes se utilizaron diluidos en queroseno al 20% y la relación de volúmenes entre las fases

$$V_{org}/V_{aq} = 1:1$$

La extracción se realizó con soluciones sintéticas de composición parecida a la de los líquidos de lixiviación a las que se añadieron cantidades conocidas de indio. Con el TBP y la mezcla TOPO + DEHPA, se hizo una segunda extracción con DEHPA sobre la solución acuosa en que se había realizado la extracción con esos agentes.

Con las soluciones de lixiviación existen una interferencia por parte del hierro, que se coextrae con el indio, a pesar de que en la solución se encuentra en forma ferrosa, y no debería extraerse en las condiciones de acidez empleadas, como puede apreciarse en la tabla 2.7.

La reextracción del indio y del hierro de la fase orgánica se realiza con ácido clorhídrico. Si el ácido clorhídrico es bastante concentrado se reextraen juntos el indio y el hierro, por ejemplo con ClH 6 N, e incluso con 3 N, como puede verse en la tabla 2.8. Al disminuir la concentración de ácido clorhídrico baja notablemente la reextracción del hierro en comparación con la del indio, es decir, existe un cierto efecto selectivo de la reextracción del indio respecto a la del hierro, pero no llega a conseguirse una separación total.

2.5.2.- RECUPERACION DEL CINCO

La extracción con disolventes se ha aplicado recientemente para la recuperación del cinc y existe un proceso desarrollado industrialmente por Técnicas Reunidas^(13), que recupera el cinc de los líquidos de lixiviación de piritas con ácido sulfúrico, después de recuperar el cobre por cementación. Este proceso puede ser aplicable a los líquidos de lixiviación de jarositas. En este caso

debe neutralizarse parcialmente con cal el exceso de ácido libre hasta alcanzar unos valores de unos 5 g/l de ácido sulfúrico libre. El proceso consta de dos etapas de extracción:

La primera, como fase purificadora para eliminar impurezas como el hierro, en este caso, que se realiza por medio de un cambiador aniónico en fase líquida, Amberlita LA-2.

La segunda, como fase de concentración del cinc por medio de un cambiador catiónico líquido DEHPA, que coincidentemente es el mismo que se ha aplicado anteriormente para la extracción del indio.

La extracción con Amberlita LA-2 necesita la presencia de cloruros, que se añaden como cloruro sodico en una concentración de 50 a 100 g/l . La fase organica despues de lavado con ácido sulfúrico diluido (1,0 g/l) se reextrae simplemente con agua.

2.5.3.- RECUPERACION DEL COBRE

Existen dos procesos para la recuperación del cobre industrialmente muy utilizados, uno de ellos conocido desde antiguo, que es la cementación con chatarra de hierro, y el otro más reciente, que es la extracción con disolventes por medio de los reactivos LIX y KELEX.

Si la cementación con hierro se hace en frio, el indio prácticamente no cementa, pero existe la cementación de un producto sólido junto con el cobre. Este aspecto se encuentra descrito en la bibliografía⁽¹⁴⁾ y se trata de arsenico que se puede formar por la acción del cobre metálico, que a su vez está cemen-

tando por la acción del hierro. En estas condiciones no se separa cobre puro y por tanto no es aconsejable el proceso de cementación del cobre. Es más conveniente utilizar un proceso de extracción con disolventes por medio del reactivo LIX 64 o LIX 64N⁽¹⁵⁾, aptos para medios ligeramente ácidos.

2.5.4.- RECUPERACION DEL PLOMO

Todo el plomo, que contiene la galena que acompaña a la blenda, se concentra en forma de sulfato de plomo que precipita en la lixiviación con ácido sulfúrico del producto de tostación de la blenda. Este precipitado va mezclado con la jarosita y se encuentra en una proporción bastante aceptable.

En la tabla 1.1 puede verse un contenido de 2,36 % de plomo. Durante la lixiviación de las jarositas con ácido sulfúrico en presencia de un medio reductor, el sulfato de plomo permanece insoluble y se concentra en una proporción bastante notable en los residuos insolubles, como se aprecia en la tabla 2.9.

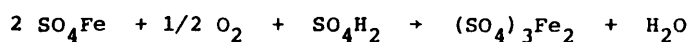
Como el sulfato de plomo es poco aceptado en la industria se hace necesaria su transformación. En este aspecto ha sido estudiado por Cuadra y Limpo⁽¹⁶⁾, y la transformación se puede realizar tratando estos residuos con soluciones concentradas de un carbonato soluble, principalmente carbonato amónico o carbonato sodico, transformandose el sulfato en carbonato de plomo, y eliminandose el sulfato como sulfato soluble. Si el tratamiento se realiza con amoníaco, la transformación, tiene lugar a la

forma de óxido de plomo, y que se forma al secarse el producto obtenido. En cualquier caso, tanto el óxido como el carbonato de plomo tienen mejor aceptación industrial. El amoníaco del sulfato se recupera regenerándolo con hidróxido de cal y se reconvierte en carbonato amónico por paso de una corriente de CO_2 a través de la solución.

2.6.- ELIMINACION DEL HIERRO

En muchos procesos se plantea el problema de qué puede ser más conveniente, si deshacerse del hierro en forma de residuo o tratar de recuperarlo siendo varios los métodos utilizados en este sentido⁽¹⁷⁾. Como aspecto particular, debe tenerse en cuenta, que la existencia de cantidades apreciables de arsenico en las jarositas, puede invalidar el posible empleo del producto obtenido, si no se elimina éste arsenico.

La solución de lixiviación de las jarositas, de la que se han extraído ya los metales recuperables, contiene una gran cantidad de hierro en forma de sulfato ferroso, que no puede eliminarse en forma líquida y que por tanto, debe transformarse en un producto insoluble. Existen dos métodos que precipitan el hierro por hidrólisis del ión férrico en diferentes condiciones. En el primer método se forma goetita⁽¹⁸⁾, FeOOH . El ión ferroso se oxida a ferrico al borbotear aire a través de la solución en caliente ($90 - 95^\circ\text{C}$), produciéndose hidrólisis simultánea del ión ferrico a pH controlado y eliminando se el ácido que se libera en la hidrólisis del ferrico por adición simultánea de un neutralizante. La oxidación del hierro se verifica según la reacción:

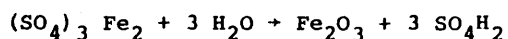


y la hidrólisis del ión ferrico según:



En el balance de las dos reacciones todavía queda libre una cierta cantidad de ácido sulfúrico, el cual debe eliminarse, pues de lo contrario, se detendría la hidrólisis del férrico.

En el segundo método se realiza una hidrólisis del hierro a la forma de hematites (19) en un autoclave a temperatura más alta, alrededor de 200°C, y una presión de 20-25 atmósfera, en ambiente oxidante(de 2 a 5 atm. de oxígeno). Durante el proceso se libera también ácido sulfúrico, que podría ser reciclado a la etapa de lixiviación. Por encima de 140°C se forma hematites durante la hidrólisis del hierro según la reacción:



La hidrólisis en estas condiciones de temperatura progresa mucho más y puede realizarse hasta unas concentraciones de ácido de unos 100 g/l.

Se han realizado algunas experiencias de hidrólisis a la forma de goetita. En este caso se ha neutralizado previamente la solución de lixiviación a un pH de 3 o 4 con cal, eliminándose el exceso de sulfatos en forma de sulfato cálcico insoluble. Se borboteó aire a través de esta solución, una vez filtrada, en caliente, dispersando el aire finamente al pasarlo

por una placa de vidrio poroso. La goetita necesita una temperatura mínima de 70°C para formarse, realizándose las experiencias a temperaturas comprendidas entre 75 y 80°C. A temperaturas más altas disminuye la presión parcial de oxígeno al aumentar la tensión de vapor del agua. Es necesario que inicialmente la cantidad de hierro en forma férrica no sobrepase un 1% del total (20) para que la precipitación en forma de goetita se realice en forma favorablemente. En la fig. 2.8, se muestra la disminución de la concentración del hierro con el tiempo. En un proceso de esta naturaleza empleado industrialmente (21) se emplea cobre en una concentración de 0,3-0,4 g/l como catalizador de la oxidación de ión ferroso a férrico. Se presentan en nuestro caso los resultados de las experiencias realizadas, sobre soluciones sintéticas en presencia de la cantidad de cobre anteriormente indicada y por otra parte, sobre soluciones reales de lixiviación de jarositas en las que se había eliminado el cobre previamente por cementación, pero contenían una concentración de cloruro sódico de unos 50 g/l, que también favorece la oxidación del hierro.

De hecho la existencia, de una extracción con disolvente del cinc con Amberlita LA-2, en la que se utiliza cloruro sódico en concentraciones de 50 g/l o superiores, indica la conveniencia de realizar este tipo de experiencias. De otra parte, si la oxidación de hidrólisis del hierro se realiza en presencia de sales de cobre, éste queda retenido por el precipitado de sulfato cálcico y goetita formados en la hidrólisis del hierro y la neutralización del ácido liberado

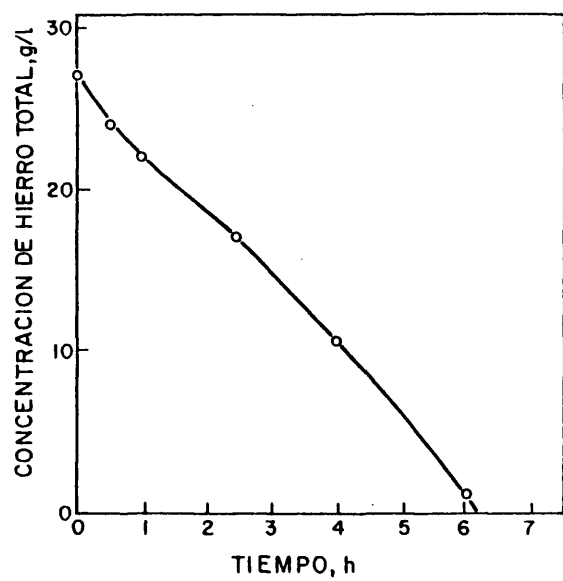


Fig. - 2.8. Eliminación del hierro en solución por hidrólisis a la forma de goetita en presencia de 0,7 g/l de cobre a 75 °C y pH = 5,5.

y no es fácil su recuperación.

Como puede apreciarse en los resultados obtenidos, Tabla 2.10, la eliminación del hierro es completa al cabo de unas siete horas. Evidentemente, la oxidación es más lenta si se realiza a temperaturas elevadas, pero la eliminación del hierro es total. Como medio de control de pH se ha empleado, en este caso, carbonato cálcico, que se añadía manualmente, cuando el pH descendía demasiado. En estos experimentos el pH de trabajo fué de 5,5 cuando había cobre presente y de 3 a 4 en presencia de cloruros.

2.7.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS Y PLAN DE TRABAJO

El procedimiento anteriormente descrito, está basado en un aprovechamiento "integral" de la jarosita ya obtenida, que está fuertemente impurificada, como se desprende de su análisis químico, Tabla 2.1.

El tratamiento se simplificaría si, mediante un estudio sistemático de las condiciones de precipitación de la jarosita, se pudiera obtener un producto con menor cantidad de impurezas.

De acuerdo con este objetivo, en los capítulos siguientes, se aborda por separado el estudio de los aspectos parciales, que pueden contribuir a este fin.

En el Capítulo III, se estudian las condiciones de precipitación, teniendo en cuenta la presencia de NH_4^+ , así como, la formación de los distintos complejos de hierro, que influyen en la precipitación.

En el Capítulo IV, se estudia la fisicoquímica de la precipitación, llegando a un mecanismo que interpreta el fenómeno.

Ante el hecho original , encontrado al analizar el proceso de recuperación del amonio y llegarse a un hidroxido férrico de características excepcionales, se estudia en el Capítulo V, su aplicación para recuperar una jarosita libre de impurezas.

Por último, en el Capítulo VI, se estudia la precipitación de una jarosita, en base a los conocimientos adquiridos en los capítulos anteriores, con el fin de alcanzar una mejor calidad en relación a su contenido en impurezas.

TABLA 2.1.- Composición de la jarosita utilizada (*)

Elemento	%	Elemento	%	Elemento	%
Fe	29,37	Cu	0,39	Id	0,027
S total	10,97	Pb	2,36	Cd	0,04
SO ₄ ⁻²	31,60	SiO ₂	1,72	Na	0,31
Zn	5,00	As	0,65	NH ₄ ⁺	2,34

(*) Análisis sobre base seca.

TABLA 2.2.- Rendimiento de solubilización en las lixiviaciones de jarositas

% solubilización	95,5	94,6	89,2	93,5	93,6	89,4	83
%Fe sin atacar	0,28	1,6	6,1	0,5	0,4	5,0	-
Conc.pulpa g/l	50	100	200	200	200	200	200
Conc.ácido g/l	50	50	50	75	100	100	40
Presión SO ₂ At.	1	1	1	2	2	1	2

TABLA 2.3.- Composición de la solución (g/l)

Presión de SO ₂	Fe _T	Fe ⁺⁺	H ⁺	Zn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	NH ₄ ⁺	As	SO ₄ ⁼	In
2 Atm SO ₂	58,5	58,5	77,2	9,33	0,67	4,10	1,32	200,6	0,05
1 Atm SO ₂	52,2	52,2	70,2	8,93	0,74	3,0	1,20	187,8	0,048
Sin SO ₂	19,7	0,17	48,8	7,30	0,50	1,18	0,38	119,9	0,0226

TABLA 2.4.- Cantidad de residuo obtenido

Presión de SO ₂	Cantidad inicial (g)	Cantidad residuo (g)	% sin disolver	Concentr. ácido (g/l)	Pulpa solid. (g/l)
2 Atm	1.380	89,0	6,45	100	200
2 Atm	1.380	90,0	6,5	75	200
1 Atm	1.380	147,0	10,6	100	200
1 Atm	1.380	150,0	10,8	50	200
Sin SO ₂	1.380	821,0	59,5	100	200

TABLA 2.5.- Composición del residuo en %

Presión de SO ₂	Fe	Pb	Zn	Cu	In	NH ₄ ⁺	SO ₄ ⁻²
2 Atm	1,67	22,7	5,6	0,56	0,002		
1 Atm	13,96	16,6	5,0	0,18	0,012		
Sin SO ₂	25,27	3,3	2,75	0,23	0,02	2,21	35,9

TABLA 2.6.- Extracción de indio

Agente de extracción empleado	In añadido (mg/l)	In encontrado (mg/l)		Residual (*)
		1ª Extracn.	2ª Ext. (DEHPA)	
DEHPA	50	42,8	-	2,4
	50	40,8	-	3,0
	50	43	-	2,5
TBP	50	0	47	-
TOPO + DEHPA	50	15,8	22,6	2,5
	50	13,6	22,6	3,0

(*) Por debajo de 10 mg/l de In la precisión de los análisis es dudosa.

TABLA 2.7.- Interferencia del Fe en la extracción del indio (*)

Concentración en la fase acuosa		Concentración en la fase organica		
		1 ^a Extrac.	2 ^a Extrac.	3 ^a Extrac.
In	58,8 mg/l	60 mg/l	0,7 mg/l	0,0 mg/l
	58,8 "	61 "	0,7 "	0,0 "
Fe	55,85 g/l	0,165 g/l	0,11 g/l	0,06 g/l
	55,85 "	0,195 "	0,095 "	0,09 "

(*) DEHPA ($V_{org}/V_{aq} = 1/1$)

TABLA 2.8.- Reextracción del In y Fe con ClH 3N.

Operación	In (mg/l)	Fe (mg/l)
1 ^a Extracción	50,3	0,15
2 ^a "	2,3	0,23
Indio recuperado	52,6	
Indio añadido	53,3	

Relación $V_{org}/V_{aq} = 1/4$ (Extn.), $1/1$ (Reext.)

TABLA 2.9.-Contenido en plomo de los residuos de lixiviación.

% Pb	Condiciones del experimento			Temp. y tiempo
	Pulpa(g/l)	SO ₄ H ₂ (g/l)	Pr. SO ₂ (Atm)	
41	50	50	1	100°C y 3 h. en todos los casos
31,1	100	50	1	
19,1	200	50	1	
22,7	200	100	2	
16,6	200	100	1	

TABLA 2.10.- Eliminación del hierro en forma de goetita

Tiempo (hrs)	Hierro total (g/l)	Tiempo*	Hierro total**
0	26,91	0	44,12
1/2	23,95	1	37,92
1	21,78	3	18,37
2 1/2	16,75	5	3,12
4	10,33	7	0,05
6	0,78	8	0,0
8	0,0		

(*) En presencia de 0,78 g/l de Cu, pH = 5,5-6

(**) En presencia de 50 g/l de ClNa, pH = 3-4



CAPITULO III

PRECIPITACION DE LA JAROSITA

(ESTUDIOS PREVIOS)

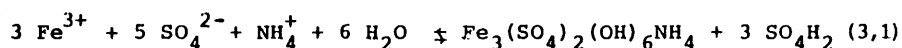
INTRODUCCION

En la precipitación de la jarosita tienen lugar una serie de equilibrios en los que intervienen 15 iones, produciéndose un mol de ácido sulfúrico. El hierro (III) forma un buen número de complejos, cuyas constantes en su mayor parte están determinadas. Por otra parte el sulfato de cinc, electrolito mayoritario, forma también complejos que a su vez influyen sobre la disociación del ácido sulfúrico. Para poder explicar el mecanismo de la reacción es necesario, considerando las constantes de estabilidad tabuladas, conocer como varía la concentración de las diversas especies en el curso de la precipitación del hierro (III).

PRECIPITACION DE LA JAROSITA AMONICA (Ensayos Previos) *

3.1.- CONSIDERACIONES GENERALES Y EQUILIBRIOS QUIMICOS

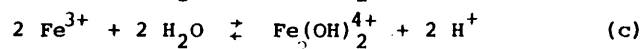
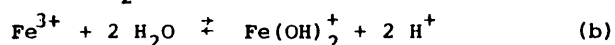
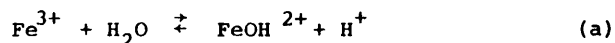
La precipitación del hierro como jarosita se verifica según la ecuación ya mencionada:



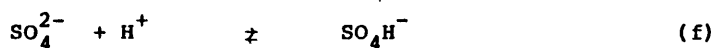
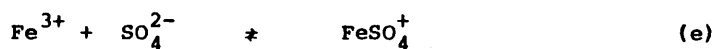
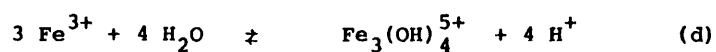
en la que se produce un mol de ácido sulfúrico por cada átomo-gramo de hierro precipitado.

Las curvas cinéticas obtenidas experimentalmente, que se presentan más adelante, demuestran que la velocidad de precipitación aumenta con la concentración de hierro y disminuye con la acidez. La interpretación de estas curvas, no se presenta fácil en principio. La propia complejidad de la molécula indica que el hierro debe intervenir en la reacción no en la forma simplista de la ecuación (3.1), sino más bien en forma de un ión complejo. Por esta razón y como base a las hipótesis que posteriormente se expone, se considera necesario reseñar aquí los equilibrios químicos que tienen lugar en la solución.

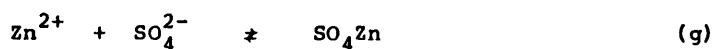
El hierro con el ión OH^- se sabe que da lugar a los siguientes equilibrios químicos:



(*) Una parte de los datos contenidos en este capítulo están tomados de dos publicaciones (22) (23) de las que el doctorando es coautor.



a los que hay que añadir:



Cuyas constantes de equilibrio, dadas por Smith y Martell⁽²⁴⁾ se recogen en la Tabla 3.1. en función de la fuerza iónica.

TABLA 3.1.-Constantes de estabilidad a 25°C.

L	M	Equilibrio	Log K						
			0	0,1	0,5	1	2	3	ΔH
OH		HL/HL	13,99	13,78	13,74	13,79	13,96	14,18	-13,34
OH	Fe	ML/ML	11,81	11,17	11,01	11,09	11,14	11,21	- 2
OH	Fe	ML ₂ /ML ²	22,3	-	-	21,9	-	22,1	- 5 estimad
OH	Fe	M ₂ L ₂ /M ² L ²	25,1	24,7	24,7	24,9	-	25,6	-16,2
OH	Fe	M ₃ L ₄ /M ³ L ⁴	49,7	-	-	-	-	51,0	-38
SO ₄	Fe	ML/ML	4,04	-	2,24	2,02	-	1,93	6
SO ₄		HL/HL	1,99	1,55	1,32	1,10	1,01	0,91	5,4
SO ₄	Zn	ML/ML	2,38	-	0,93	0,89	-	0,70	1,5

3.2.- VARIACION DE LA ACIDEZ EN EL SISTEMA $\text{SO}_4\text{Zn}-\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

La precipitación de la jarosita tiene lugar en un medio cuya concentración de SO_4Zn es 2,14. De acuerdo con la ecuación

(g):

$$[\text{Zn}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{2,14}{1 + K \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}$$

de donde:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{1 + \sqrt{1 + 8,56 \cdot K}}{2 \cdot K} \quad (3.2)$$

Teniendo en cuenta que:

$$\log K_t = \log K_o + 0,00246 \cdot \Delta H(t - 25)$$

a partir de los datos de la tabla 3.1, se tienen los siguientes valores de K a 90°C:

Fuerza iónica	0	0,15	1	3
K	417	14,8	13,5	8,7

Como por definición:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 = 4 [\text{SO}_4^{2-}]$$

por aproximaciones sucesivas se llega a que $\mu = 1,5$, $K = 11$

$$\text{y } [\text{SO}_4^{2-}] = 0,4$$

Para este valor de $\mu = 1,5$ y teniendo en cuenta que:

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}] [\text{H}^+]^n}{[\text{Fe}(\text{OH})_n]} = K/K_w^n$$

se llega, a partir de la tabla 3.1, por interpolación a los valores

que se dan en la tabla 3.2

TABLA 3.2.

Equilibrio	log K ₂₅	ΔH	K ₉₀
a	- 2,74	+ 11,34	0,118
b	- 5,75	+ 21,7	0,00524
c	- 2,45	+ 10,5	0,169
d	- 4,4	+ 15,36	0,0114
e	1,98	6	869
f	1,05	5,4	81,9
g	-	-	11

De la ecuación (f),

$$\frac{[\text{SO}_4\text{H}^-]}{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]} = 81$$

y de la (g), y un balance de materia:

$$\frac{[\text{SO}_4\text{Zn}]}{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Zn}]} = 11$$

$$[\text{SO}_4\text{H}^-] + [\text{H}^+] = 2 A$$

$$[\text{SO}_4\text{Zn}] + [\text{Zn}^{2+}] = 2,14$$

$$[\text{SO}_4\text{Zn}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{SO}_4\text{H}^-] = 2,14 + A$$

Siendo A la concentración de ácido añadido.

Resolviendo el sistema mediante un programa de cálculo, se obtiene la función:

$$[H^+] = f(A)$$

que se representa en la figura 3.1, que coincide sensiblemente con una recta a escala logarítmica, de ecuación:

$$[H^+] = 0,09375 A^{1,097} \quad (3.4)$$

en el rango de trabajo.

3.4.- CONCENTRACION DE LOS DIVERSOS COMPLEJOS DE HIERRO

A partir de las ecuaciones de equilibrio expuestas en 3.1, si denominamos M a la concentración molar de hierro en solución, se tiene:

$$M = [Fe^{3+}] \left[349 + \frac{0,12}{[H^+]} + \frac{0,0052}{[H^+]^2} + \frac{0,34 [Fe^{3+}]^2}{[H^+]^2} + \frac{0,033 [Fe^{3+}]^3}{[H^+]^4} \right] \quad (3.5)$$

que permite determinar $[Fe^{3+}] = f(M, [H^+])$ y a partir de este valor:

$$\begin{aligned} [FeOH^{2+}] &= \frac{0,12 [Fe^{3+}]}{[H^+]} \\ [Fe(OH)_2^+] &= \frac{0,0052 [Fe^{3+}]}{[H^+]^2} \\ [Fe_2(OH)_2^{+4}] &= \frac{0,17 [Fe^{3+}]^2}{[H^+]^2} \\ [Fe_3(OH)_4^{+5}] &= \frac{0,011 [Fe^{3+}]^3}{[H^+]^4} \\ [FeSO_4^+] &= 348 [Fe^{3+}] \end{aligned} \quad (3.6)$$

Sin embargo, estas ecuaciones hay que complementarlas con

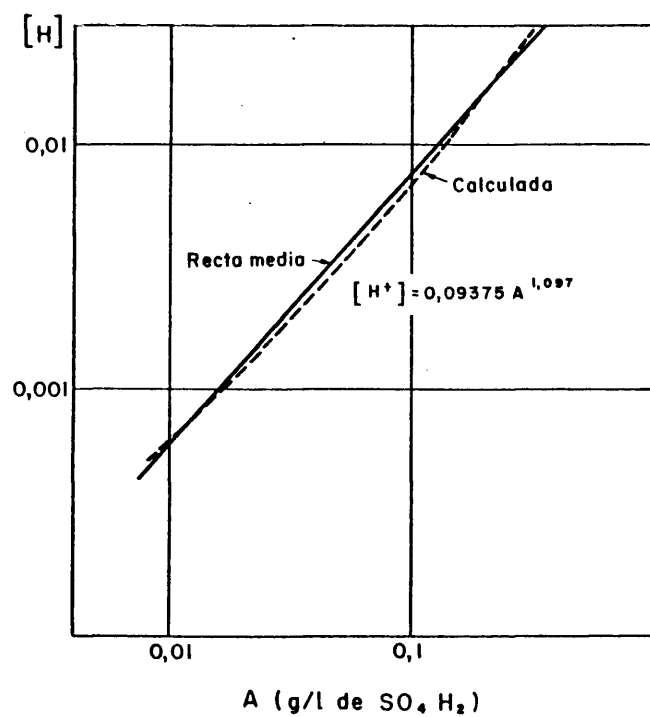


Fig.- 3.1. Relación entre concentraciones de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ y $[H^+]$ en $\text{SO}_4 \text{Zn}$ 2,14 m.

la variación de M y el consiguiente aumento de $[H^+]$ a medida que transcurre la reacción, como veremos en el apartado siguiente.

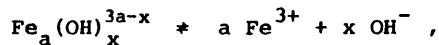
3.4.- VARIACION DE LA ACIDEZ EN EL TRANSCURSO DE UNA REACCION DE PRECIPITACION DE JAROSITA.

De acuerdo con la estequiometría de la reacción (3.1), la precipitación del hierro como jarosita tiene lugar con la producción de un mol de ácido sulfúrico por átomo-gramo de hierro precipitado. Si todo el hierro estuviera como Fe^{3+} o como $FeSO_4^+$, es evidente que si se denomina A a la concentración de ácido (A_0 sería la concentración inicial) y se sigue denominando M a la concentración de hierro total (M_0 sería la concentración inicial), se puede escribir:

$$A = A_0 + (M_0 - M) \quad (3.7)$$

Sin embargo, teniendo en cuenta que, según se acaba de ver una cierta proporción de hierro está en forma de complejos hidroxilados, $Fe(OH)_x$, los cuales, al transformarse en jarosita absorben protones, la producción de ácido debe seguir una ecuación más compleja que la (3.7)

Teniendo en cuenta la ecuación



todo ocurre como si la concentración de ácido sulfúrico libre, $A_{SO_4H_2}$, al añadir un mol de ión complejo se transformara en $\Delta - x/2$ e inversamente, una solución que tiene una concentración de ácido libre A y un mol de Fe^{3+} al transformarse en el complejo todo ocurre como si la concentración aumentara a $\Delta + x/2$.

Teniendo en cuenta (3.4), la ecuación (3.7) se transforma en :

$$[H^+] = 0,076 \left(A_0 + M_0 - M + \frac{1}{2} [x.m] \right) \quad (3,8)$$

donde m representa la concentración del complejo a una concentración de hierro total M.

Puesto que m depende de $[H^+]$ y a su vez $[H^+]$ depende de m, la solución de la ecuación (3,8) hay que hallarla por aproximaciones sucesivas. Para ello, a cada valor de M, se escoge un primer valor de tanteo de $[H^+]$ con el que mediante las ecuaciones (3,5) y (3,6) se calcula la concentración de cada uno de los complejos cuyo valor se sustituye en (3,8) viéndose si el valor de $[H^+]$ resultante coincide con el estimado. Si esto es así se da por terminado el cálculo y en caso contrario se ensaya con un nuevo valor (Se considera como coincidentes cuando la diferencia entre el valor estimado y el resultante es menor del 1%).^{1*}

En la tabla 3,3 se da el conjunto de valores dado por la calculadora para las siguientes condiciones iniciales:

$$A_0 = 0,02 \quad M_0 = 0,25$$

los cuales se representan, a escala logarítmica, en la fig. 3.2.

Interesa destacar aquí la variación que sufre la concentración del complejo $Fe_3(OH)_4^{5+}$ con M que es

$$(Fe_3(OH)_4^{5+}) \propto M^3 \quad (3,9)$$

que nos servirá para explicar el mecanismo de la precipitación de la jarosita.

^{1*} Ver nota 1 al final del capítulo.

Utilizando el mismo programa, se ha calculado el valor de la concentración inicial de las diferentes especies, así como, la acidez en función de la concentración A_0 para el mismo valor de $M_0 = 0,25 \text{ mol/l}$. Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.4.

TABLA 3.3

VARIACION DE LOS COMPLEJOS DE Fe^{3+} EN LA PRECIPITACION DE JAROSI-
TA ($A_0=0,02$)

M	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25
H^+	0,0180	0,0141	0,0110	0,0082	0,0065
Fe^{3+}	0,0001	0,0003	0,0004	0,0005	0,0006
FeOH^{2+}	0,0009	0,0022	0,0041	0,0066	0,0092
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	0,0021	0,0068	0,0166	0,0345	0,0611
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	10^{-5}	6×10^{-5}	0,0002	0,0005	0,0010
$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	2×10^{-7}	5×10^{-6}	4×10^{-5}	2×10^{-4}	0,0008
FeSO_4^+	0,0467	0,0907	0,1285	0,1569	0,1750

TABLA 3,4

VALOR DE $[\text{H}^+]$ Y DE LOS COMPLEJOS DE Fe^{3+} EN FUNCION DE $A_{\text{SO}_4\text{H}_2}$
PARA $M = 0,25$

A_0	0,02	0,06	0,10	0,13	0,16
H^+	0,0065	0,0082	0,0103	0,0122	0,0143
Fe^{3+}	0,0005	0,0006	0,0006	0,0007	0,0007
FeOH^{2+}	0,0092	0,0082	0,0070	0,0062	0,0055
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	0,0611	0,0431	0,0295	0,0220	0,0166
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	0,0010	0,0008	0,0006	0,0004	0,0003
$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	0,0008	0,0004	0,0002	0,0001	7×10^{-5}
FeSO_4^+	0,1750	0,1950	0,2108	0,2196	0,2261

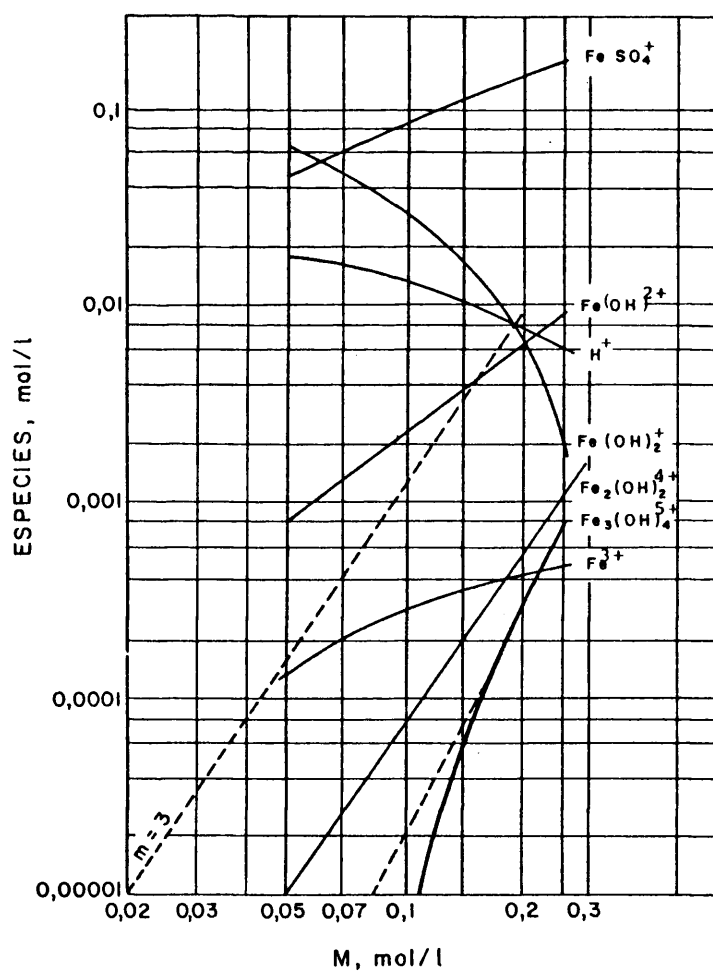


Fig.- 3.2. Variación de la concentración de los complejos de Fe^{3+} en función de M para $M_0 = 0.25 \text{ mol/l}$.

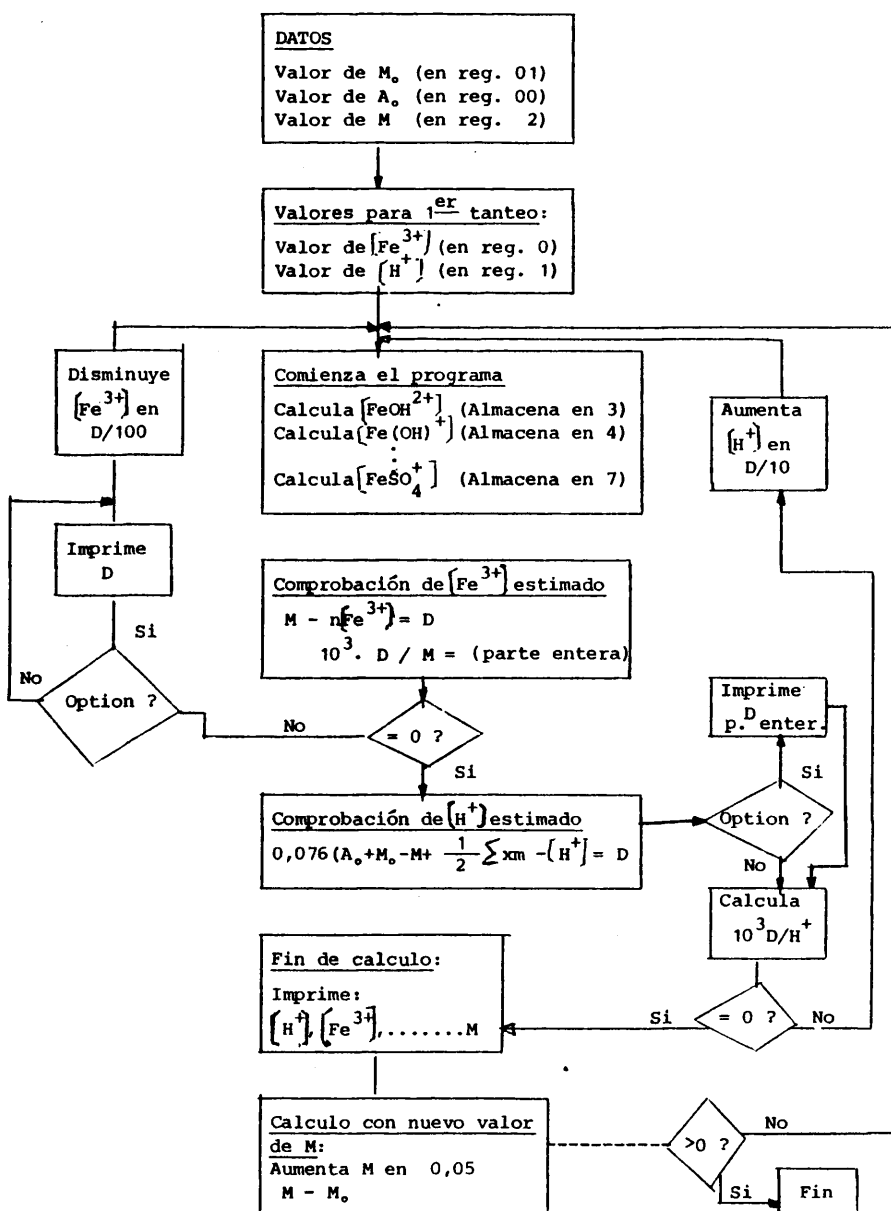
NOTAS AL CAPITULO III

1) El cálculo se ha realizado con una calculadora

COMPUCORP 425 CIENTIFIC, programable.

A continuación se presenta el programa correspondiente, para el cálculo de la formula (3.8):

PROGRAMA PARA EL CALCULO DE LA FORMULA (3.8).



0000	111	↑	Calculo de la variable
1	000	0	auxiliar:
2	024	÷	$X = \frac{[Fe^{3+}]}{[H^+]}$
3	111	↑	(Se almacena en reg. 9)
4	001	/	
5	020	=	
6	110	↓	
7	011	9	
8	023	X	Calculo de:
9	012		$[FeOH^{2+}] = 0,12.X$
0010	001	/	(Se almacena en reg. 3)
1	002	2	
2	020	=	
3	110	↓	
4	003	3	
5	111	↑	Calculo de:
6	011	9	$[Fe(OH)_2^+] = \frac{0,0052.X}{[H^+]}$
7	024	÷	(Se almacena en reg. 4)
8	111	↑	
9	001	/	
0020	023	X	
1	012		
2	000	0	
3	000	0	
4	005	5	
5	002	2	
6	020	=	
7	110	↓	
8	004	4	
9	111	↑	Calculo de:
0030	011	9	$[Fe_2(OH)_2^{4+}] = 0,177.X^2$
1	023	X	(Se almacena en reg. 5)
2	023	X	
3	000	0	
4	012		
5	001	/	
6	007	7	
7	020	=	
8	110	↓	
9	005	5	

0040	111	†	
1	011	9	Calculo de:
2	023	X	$[Fe_3(OH)_4^{5+}] = \frac{0,0114 \cdot X^3}{[H^+]}$
3	023	X	
4	023	X	
5	012		
6	000	0	
7	001	/	
8	001	/	
9	004	4	
0050	024	÷	(Se almacena en reg. 6)
1	111	†	
2	000	0	
3	020	=	
4	110	†	
5	006	6	
6	111	†	
7	000	0	Calculo de:
8	023	X	$[Fe SO_4^+] = 6,89 [Fe^{3+}]$
9	003	3	
0060	004	4	
1	010	0	(Se almacena en reg. 7)
2	020	=	
3	110	†	
4	007	7	
5	377		
6	377		
7	377		
8	377		Fin del calculo de concentra-
9	377		ciones.
0070	111	†	
1	000	0	
2	021	+	Calculo de la diferencia entre
3	111	†	la suma de las concentraciones
4	003	3	de Fe^{3+} en sus diferentes for-
5	021	+	mas.
6	111	†	
7	004	4	
8	021	+	Calculadas a partir del valor
9	026	(estimado de $[Fe^{3+}]$ y el valor...
0080	111	†

		:	
1	005	5
2	023	X	real M.
3	002	2	
4	027)	
5	021	+	(Esta diferencia se almacena en
6	026	(el registro auxiliar 8).
7	111	↑	
8	006	6	
9	023	X	
0090	003	3	
1	027)	
2	021	+	
3	111	↑	
4	007	7	
5	022	-	
6	111	↑	
7	002	2	
8	020	=	
9	110	↓	
0100	010	0	
1	023	X	
2	014		
3	003	3	La diferencia se multiplica
4	024	÷	por 10 ³ y se divide por M
5	111	↑	
6	002	2	
7	020	=	
8	116	↓	Se calcula la parte entera.
9	005	5	(Se obtiene o cuando la diferencia es
0110	126	6	< 1% de M)
1	020	=	Si dif. < 1 % [Fe ³⁺] correcto. Salta
2	067		a INDO, (Paso 131).
3	000	0	
4	111	↑	Caso contrario, reclama valor de la
5	010	0	diferencia.
6	127	7	Con "Option", pasa por IND X.
7	023	X	(Paso 210)
8	067		
9	023	X	

0120	013	-	
1	024	+	Cambia de signo la diferencia
2	014		y divide por 10^2 .
3	002	.	
4	020	=	
5	110	†	
6	021	+	El resultado lo suma a $\{Fe^{3+}\}$
7	000		
8	126	u	
9	000	0	Con este valor inicia un nuevo calculo
0130	000	0	· saltando al paso 000.
1	066		
2	000	0	
3	111	†	
4	003	.	
5	024	+	IND 0 (Viene desde el paso 113)
6	002	2	
7	021	+	
8	111	†	
9	004	4	
0140	021	+	Calculo de la diferencia entre
1	111	†	la acidez calculada por la for-
2	005	5	mula (3.8) y la estimada.
3	021	+	
4	111	†	
5	006	6	
6	021	+	
7	111	†	
8	006	6	
9	021	+	
0150	121	†	
1	000	0	
2	000	0	
3	021	+	
4	121	†	
5	000	0	
6	001	1	
7	022	-	
8	111	†	
9	002	2	

.....

0160	025	a'	
1	001	/
2	012		
3	000	0	
4	011	9	
5	007	7	
6	023	X	
7	012		
8	000	0	
9	011	9	

0170	003	J	
1	007	7	
2	005	5	
3	022	-	
4	111	↑	
5	001	/	

Si se ha puesto el interruptor en "Option", pasar por IND X.

6	020	=	
7	127	or	
8	023	X	
9	067		

Almacena la diferencia en el registro 8.
Se multiplica por 10^3 y divide por $[H^+]$

0180	023	X	
1	110	↓	
2	010	8	
3	023	X	
4	014		
5	003	J	
6	024	÷	
7	111	↑	
8	001	/	
9	020	=	

Calcula parte entera cuando $Dif. < 1\% [H^+]$

Si la diferencia es 0, salta a IND =

0190	116	↓	
1	005	5	
2	126	↓	
3	020	=	
4	067		
5	020	=	
6	111	↑	
7	010	8	
8	024	÷	
9	001	/	

Divide la diferencia por 10

0200	000	0	
1	020	=	
2	110	↓	
3	021	+	
4	001	/	

Aumenta el valor estimado de $[H^+]$ en este valor.

5	126		
6	000	u	
7	000	o	Comienza de nuevo el programa saltan-
8	377	o	do al paso 000.
9	377		
<hr/>			
0210	066		
1	023	X	IND X (Se saltaba aqui cuando el
2	060		interruptor "Option" estaba puesto.
3	057		Imprime y estima.
4	377		
5	377		
6	377		
7	377		
8	377		
9	377		
0220	066		
1	020	=	IND = (Viene del paso 187).
2	176		Hace una linea de puntos.
3	111	↑	
4	001	,	Imprime $[H^+]$
5	060		
6	065		Avanza el papel
7	111	↑	
8	000	o	Imprime $[Fe^{3+}]$
9	060		
0230	111	↑	
1	003	J	Imprime $[FeOH^{2+}]$
2	060		
3	111	↑	
4	004	4	Imprime $[Fe(OH)_2^+]$
5	060		
6	111	↑	
7	005	5	Imprime $[Fe_2(OH)_2^{4+}]$
8	060		
9	111	↑	
0240	006	6	Imprime $[Fe_3(OH)_4^{5+}]$
1	060		

2	111	↑	Imprime $\left[\text{FeSO}_4^+ \right]$
3	007	7	
4	060		
5	065		Avanza el papel
6	111	↑	Imprime M
7	002	2	
8	060		
9	176		Hace una línea de puntos
0250	012		
1	000	0	
2	005	5	Aumenta M en 0,05
3	110	↓	
4	021	+	
5	002	2	
6	111	↑	
7	002	2	
8	022	-	
9	121	↑	Con el nuevo valor de M calcula:
0260	000	0	M - M ₀
1	001	1	
2	020	=	
3	126	u	
4	021	+	Si la diferencia es positiva salta a IND +
5	067		
6	021	+	
7	126	u	En caso contrario empezar un nuevo calculo con este nuevo valor de M.
8	000	0	
9	000	0	
0270	066		
1	021	+	Define IND + (FIN DEL PROGRAMA) ya que M ≠ M ₀ .
2	176		Hace tres líneas de puntos
3	176		
4	176		
5	056		ALTO.

CAPITULO IV

CINETICA Y MECANISMO DE LA PRECIPITACION DE LA

JAROSITA

INTRODUCCION

Con el fin de conocer en que forma tiene lugar la precipitación de la jarosita, se planteó la realización de unos experimentos previos, con los que se puso a punto la tecnica experimental, así como, con estos resultados, se trato de dar una interpretación cinética.

Estos estudios, pusieron de manifiesto la posibilidad de que, un mecanismo de crecimiento de cristales, explicara la precipitación, y en esta dirección se continuo el trabajo experimental, abordandolo simultaneamente, mediante un estudio teórico de la variación de la superficie de siembra de cristales y la concentración del ión amonio y con el estudio de las distintas variables, superficie de cristalización, acidez y temperatura.

En la descripción que sigue, se dán en primer lugar los aspectos teóricos y a continuación el estudio de estas variables.

A la vista de los resultados, se propone un mecanismo que interpreta la reacción de precipitación.

RESUMEN

En el capítulo anterior, se han estudiado las diferentes reacciones que tienen lugar entre el ión Fe^{3+} y los diversos complejos que existen en solución y la variación de la concentración de estos complejos formados cuando varía la acidez del medio. Estos estudios, en el trabajo experimental que a continuación expondremos, permitirán profundizar en la cinética y el mecanismo de la formación de la jarosita.

4.1.- TECNICA EXPERIMENTAL^(*)

Para el estudio de la cinética y el mecanismo de la precipitación del hierro como jarosita, se ha partido de soluciones concentradas de sulfato de cinc, con un contenido de este metal de 140 g/l, impurificadas con hierro férrico y contenidos de ácido libre variables.

Los experimentos realizados se han llevado a cabo en un reactor de siete litros de capacidad total útil, empleando un volumen inicial de soluciones de cinco litros. Este autoclave, salvo la capacidad, es semejante al utilizado en el capítulo segundo. Las condiciones de agitación se mantuvieron constantes en todas las experiencias y dado el número de revoluciones con las que se trabajó, diámetro de las paletas, empleo de cortacorrientes, etc, correspondían a un elevado grado de turbulencia.

(*) Este capítulo está basado en un trabajo^(2 3) del cual el doctorando es coautor.

La técnica operativa utilizada era la siguiente: 5 litros de la solución a estudiar se llevaban al reactor donde se calentaban a la temperatura de trabajo. Una vez alcanzado este valor, se añadía la cantidad de sulfato amónico programado para la experiencia y a partir de este momento se empezaba a contar tiempo. El control de la precipitación se hacía por análisis del hierro en solución a intervalos definidos de tiempo.

El valor de la temperatura se mantenía con un error de ± 0.5 °C.

4.2.- ENSAYOS PRELIMINARES

En la figura 4.1 se muestran las curvas cinéticas obtenidas en una primera serie de ensayos preliminares. Lo más característico de esta figura es que las cuatro curvas corresponden a la repetición de un ensayo en las mismas condiciones experimentales, que fueron:

Concentración inicial de férrico, $M_o = 0,25$ At-g/l

" " de ácido sulfúrico, $A_o = 0.02$ mol/l

" " de amonio, $[HN_4^+]_o = 0,046$ At-g/l

Temperatura, $t = 95^\circ\text{C}$.

Como puede apreciarse, estas curvas cinéticas muestran una falta total de reproducibilidad. De acuerdo con ellas, parece como si las precipitaciones transcurrieran de forma y con velocidades totalmente imprevisibles, independientemente de las condiciones experimentales. Esto naturalmente es un contrasentido y la única explicación lógica es que en estos ensayos ha quedado sin controlar alguna variable, cuya influencia ha de ser

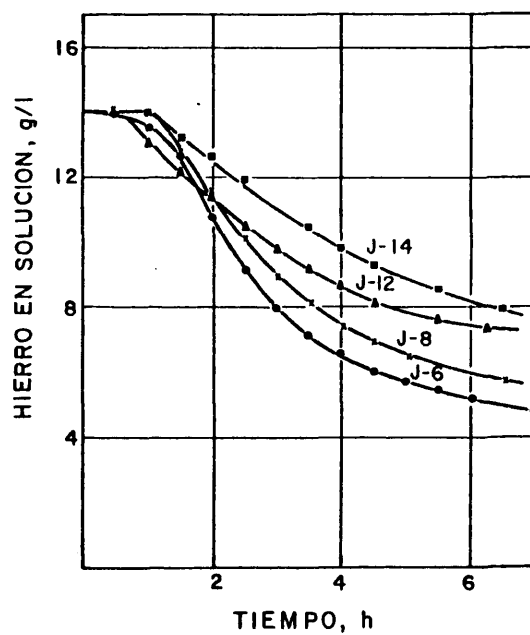


Fig - 4. I. Variación de la concentración de hierro con el tiempo en reacciones de precipitación como jarosita realizadas todas en iguales condiciones

fundamental en el mecanismo de la precipitación.

Puede apreciarse que en todas estas curvas existe un periodo inicial, cuya duración varía de unos experimentos a otros, durante el cual la velocidad de precipitación es nula. Transcurrido este periodo, comienza la precipitación, que se desarrolla también con velocidades distintas de una experiencia a otra.

Por otra parte, se comprueba si se representa en ordenadas en vez del valor de la concentración de ión férrico, el de la expresión:

$$\frac{1}{M^2} - \frac{1}{M_0^2}$$

las curvas cinéticas se ajustan, con gran precisión, a una línea recta, como puede observarse en la figura 4.2. Además, se aprecian con más claridad, los periodos iniciales de velocidad nula, análogos a periodos de activación. Así mismo, se observan mejor, las notables diferencias existentes en las velocidades de precipitación, una vez sobrepasado el periodo inicial.

La linealidad de los resultados, con este tipo de representación, corresponde a una ecuación cinética, del tipo:

$$-\frac{dM}{dt} = K_e M^3 \quad (4.1)$$

o en su forma integrada:

$$\frac{1}{M^2} - \frac{1}{M_0^2} = 2K_e(t - \theta)$$

que puede interpretarse sobre la base de que la variable no controlada tenga su influencia sobre el valor de la constante K_e de velocidad de precipitación y sobre θ .

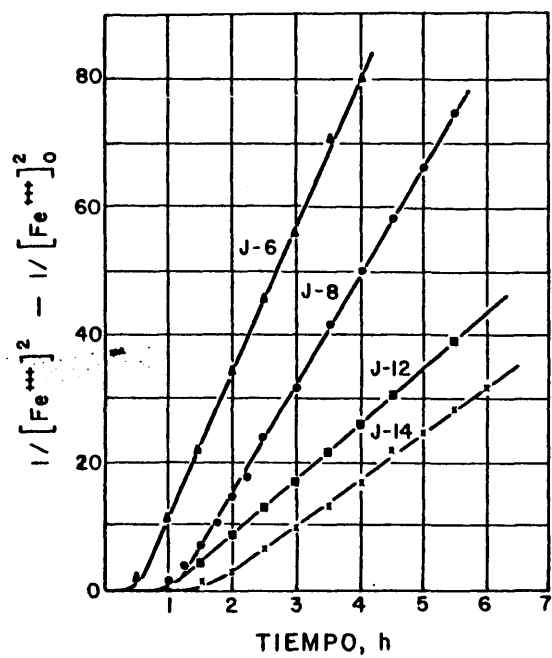


Fig.-4.2. Variación de la concentración de hierro con el tiempo en reacciones de precipitación como jarosita realizadas todas en iguales condiciones.

En la figura -4.3, se representan las curvas cinéticas de precipitación obtenidas en experiencias realizadas en las mismas condiciones que las anteriores, pero con la diferencia que éstas se han realizado con una siembra inicial de la solución, con cristales de jarosita previamente obtenidos. Cada una de estas curvas corresponde a ensayos en los que se sembró con la misma cantidad de jarosita por unidad de volumen, pero en cada caso la jarosita procedía de una experiencia diferente.

Lo más destacable de éstas nuevas curvas obtenidas, es la desaparición del tramo inicial de velocidad nula. Sigue apareciendo una velocidad distinta de precipitación entre las experiencias, aunque esta diferencia se puede explicar ahora, al existir una diferencia en las condiciones experimentales, como es el haber empleado jarosita de distinta procedencia. Concretamente la observación microscópica de las jarositas de siembra muestra una marcada diferencia en su granulometría, ocurriendo además, que la experiencia sembrada con la de menor granulometría, es la que se realiza con mayor velocidad de precipitación. Debe estar, por tanto, relacionada la velocidad de precipitación con la superficie de siembra adicionada inicialmente.

Se repitieron estas experiencias, y se obtuvieron de nuevo los mismos resultados anteriores, confirmándose la reproducibilidad de resultados para ensayos con siembra previa, siempre que ésta se realice con jarosita obtenida en una misma experiencia y empleando igual cantidad por unidad de volumen.

Por otra parte, la desaparición del periodo inicial de activación, al realizar las experiencias con siembra previa, indi

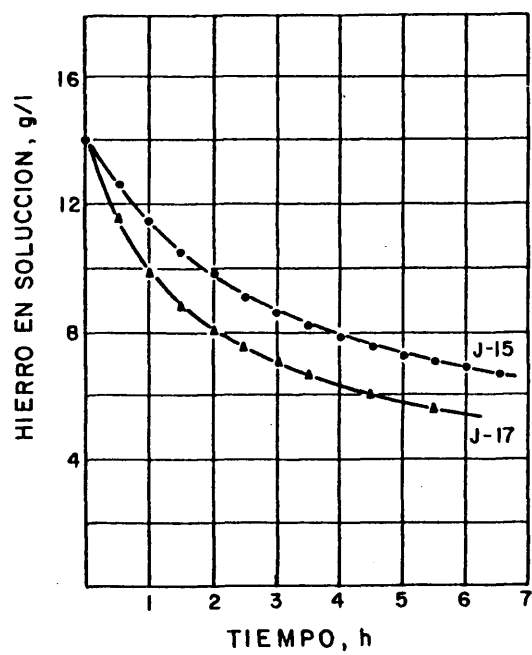


Fig.- 4.3. Ensayos de precipitación del hierro como jarosita realizados con siembra previa.

ca que este periodo es un proceso de nucleación. Esto, junto con la influencia de la superficie de siembra en la velocidad de reacción, sugiere que la precipitación tiene lugar segun un mecanismo en el cual la cristalización tiene un papel fundamental, siendo desde el punto de vista cinético, la etapa controlante.

Por otra parte, estas curvas cinéticas, obtenidas con siembra previa, se ajustan a la ecuación 4.1, igual que las obtenidas sin siembra, como puede verse en la figura 4,4.

4.3.- CRISTALIZACION

En todo proceso de cristalización la fuerza impulsora es función del grado de saturación S , definido por:

$$S = \frac{m - m_s}{m_s}$$

donde:

m = Concentración de la solución sobresaturada.

m_s = " " correspondiente al equilibrio.

En un diagrama temperatura-concentración, como nos muestra la figura 4,5, la linea de solubilidad AB divide el diagrama en dos zonas: una, por debajo de esta linea, que delimita la región en la que no se ha alcanzado la saturación y la otra por encima de ella, que corresponde a soluciones sobresaturadas.

De acuerdo con la teoria de Miers ⁽²⁶⁾, la zona de sobresaturación se puede considerar dividida, a su vez, en dos regiones por una nueva linea A'B', casi paralela a la de solubilidad AB: una metaestable, comprendida entre estas dos lineas y que corresponde a soluciones en que no se aprecia nucleación espontanea, y

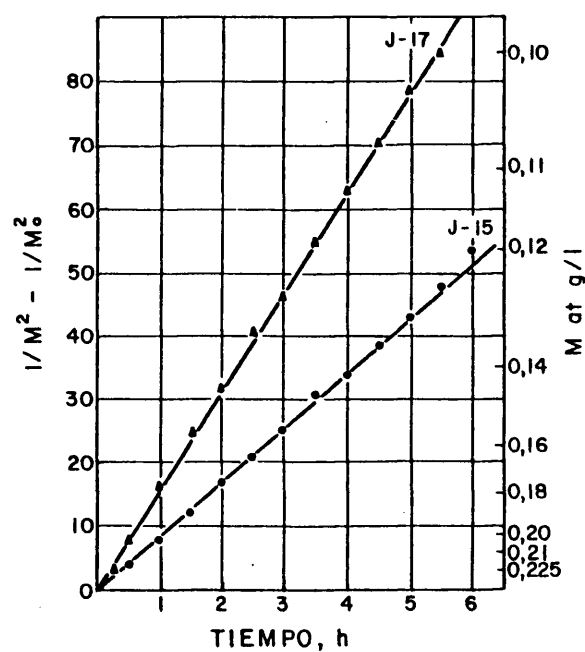


Fig.- 4.4. Ensayo de precipitación del hierro como jarosita realizados con siembra previa.

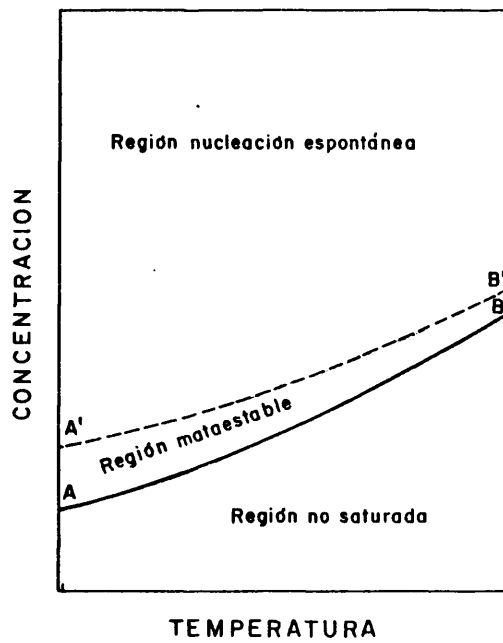


Fig.- 4. 5. Diagrama de solubilidad.

otra inestable, en la que espontaneamente se produce la nucleación.

En la primera de ellas, si bien no se produce formación espontánea de nuevos cristales, si se siembra con cristales ya formados, la concentración de estas soluciones evoluciona hasta alcanzar los valores correspondientes a la saturación, aumentando al mismo tiempo el tamaño de los cristales sembrados.

Este es el caso que parece corresponder a la precipitación del hierro como jarosita en las experiencias realizadas.

Las curvas cinéticas obtenidas se explican sobre la base de que el crecimiento de los cristales sea la etapa controlante, en cuyo caso, los períodos de activación encontrados en las experiencias realizadas sin siembra se identifican como períodos de nucleación. La mayor o menor duración de estos períodos se justificaría por el distinto grado de clarificación de la solución, dado que la presencia de partículas extrañas en suspensión puede afectar notablemente al proceso de nucleación.

Las diferencias en las velocidades de precipitación obtenidas para experiencias sin siembra realizadas en idénticas condiciones, así como, la reproducibilidad obtenida para experiencias sembradas con cantidades iguales de una misma jarosita, se explican si la velocidad de crecimiento del cristal es muy superior a la velocidad de nucleación. En este caso, una vez formados los núcleos cristalinos primarios, la precipitación continúa, a efectos prácticos, solo sobre estos núcleos, pudiéndose despreciar, por tanto, la influencia de la nucleación secundaria.

La velocidad de precipitación vendrá definida por el número de núcleos primarios formados en la etapa de nucleación o, si la experiencia se ha realizado con siembra, por la superficie de los cristales sembrados.

Para comprobar la validez de estos supuestos se ha realizado un estudio microscópico de los precipitados obtenidos. En él se ha visto que, en efecto, la precipitación se produce esencialmente a través de un mecanismo de crecimiento del cristal, aunque existe siempre una cierta formación de núcleos secundarios.

No obstante, dada la menor cuantía relativa de este segundo proceso, como puede apreciarse en este estudio microscópico, puede admitirse, a efectos de un tratamiento cuantitativo global y sin que ello entrañe errores significativos, que el proceso transcurre sólo según el primer mecanismo.

En la figura 4,6 se muestran las fotomicrografías obtenidas por microscopia electrónica de dos precipitados diferentes.

En ellas se observa el aspecto morfológico de cada precipitado, obtenido en una imagen de electrones secundarios. El precipitado J-37 (fotomicrografía a) corresponde a una experiencia realizada sin siembra previa, mientras el J-38 (fotomicrografía b) se obtuvo sembrando con el J-37 obtenido en la experiencia anterior.

Como se puede observar, los precipitados obtenidos muestran una perfecta estructura cristalina; así mismo se observa, el crecimiento de los cristales a lo largo de las precipitaciones sucesivas.

De acuerdo con G.H. Nancollas ⁽²⁷⁾, en ausencia de nucleación secundaria, el crecimiento de los cristales sembrados en



(a)



(b)

Figura 4.6.- Fotmicrografias obtenidas con microscopio electronico del aspecto morfológico de dos precipitados de jarosita de amonio. (X 5000).

soluciones metaestables sigue una ley de forma:

$$\text{Velocidad de crecimiento del cristal} = - \frac{dm}{dt} = K \cdot S \cdot (m - m_s)^n \quad (4,2)$$

donde K es la constante de velocidad de crecimiento del cristal, S es la superficie activa y n una constante.

Estudios cinéticos realizados sobre el crecimiento de cristales para diversos sistemas salinos (28), han mostrado una perfecta concordancia con dicha ecuación.

Para su interpretación, Nancollas⁽²⁹⁾ sugiere un mecanismo con una etapa de reacción superficial, que es la controlante del proceso.

De acuerdo con esta interpretación, el mecanismo global de la precipitación de la jarosita se desarrollaría según las siguientes etapas:

- 1.- Difusión del ión que precipita (cuya concentración de finimos por m) desde la solución a la superficie del cristal.
- 2.- Adsorción en la superficie del cristal.
- 3.- Difusión en la superficie del cristal hasta el lugar apropiado, en donde dicho ión se incorpora al retículo cristalino.

Por otra parte, de acuerdo con los resultados experimentales, la ecuación 4,2 puede simplificarse a:

$$- \frac{dm}{dt} = K \cdot S \cdot m^n \quad (4,3)$$

ya que el valor de m_s es muy pequeño y si bien no se ha determinado, sí se puede asegurar que es mucho menor que el de m en to

das las experiencias efectuadas.

El decir que el valor de m_g es muy pequeño, equivale a admitir una solubilidad muy baja de la jarosita, que supone que, en estas condiciones pueda conseguirse la eliminación prácticamente total del hierro, siempre que se logre alcanzar el equilibrio.

Esto parece estar en desacuerdo con lo expuesto por Haigh,⁽⁴⁾ que considera que la precipitación del hierro es tanto mayor -- cuanto más elevadas son la temperatura y las concentraciones de sodio, potasio o amonio; disminuyendo, por el contrario, con la acidez.

De acuerdo con esto, cita el ejemplo de que puede obtenerse la misma precipitación a 180°C con una acidez libre de 40 g/l, que a 95°C con una acidez de 5.0 g/l. Con esta misma interpretación, insiste en que los mejores resultados se consiguen cuando se precipita el hierro como jarosita de potasio, puesto que esta es la más insoluble de todas las jarositas.

A fines prácticos, desde el punto de vista industrial, puede considerarse como correcto, no lo es desde el punto de vista del mecanismo de precipitación, ya que el grado de precipitación no viene definido por la solubilidad, como dice Haigh, sino por su cinética, como se deduce de los datos experimentales obtenidos.

La insolubilidad prácticamente total de las jarositas, o lo que es lo mismo, el que m_g pueda considerarse como cero en la ecuación (4,2), se ha puesto de manifiesto en experiencias de

larga duración (100 horas) realizadas a 95°C. En ellas, a pesar de alcanzarse valores finales muy altos de la acidez, se han logrado precipitaciones con bajos contenidos finales de hierro, sin que se llegue a anular la velocidad de precipitación. Estas experiencias se han completado con otras, también de larga duración y a 95°C, en las que los cristales de jarosita recién precipitados han sido tratados con soluciones de sulfato de cinc de elevada acidez y exentas de hierro, sin que se aprecie prácticamente disolución alguna.

Se puede concluir, como consecuencia, que la velocidad de precipitación aumenta con la temperatura y concentración de sales amónicas, disminuyendo con la acidez.

Así mismo, tiene una gran influencia el tipo de catión que acompaña al hierro en la formación de la jarosita, siendo la velocidad de precipitación máxima para el potasio y mínima para el ión hidronio. Esto se aprecia en la figura 4,7 que corresponde a experiencias realizadas en condiciones similares.

En la ecuación (4,2) está claramente definida la influencia de la superficie de cristalización. Queda sin fijar cuál es el ión o iones cuya adsorción o difusión en la superficie es la etapa controlante. La aplicación y desarrollo de esta ecuación requiere su conocimiento, ya que ello permitiría correlacionar el valor de su concentración m , con aquellas otras concentraciones medibles experimentalmente (como son las de hierro, amonio y el pH de la solución) y de las que lógicamente depende. Al no conocer cuál es este ión, puede utilizarse el camino indirecto,

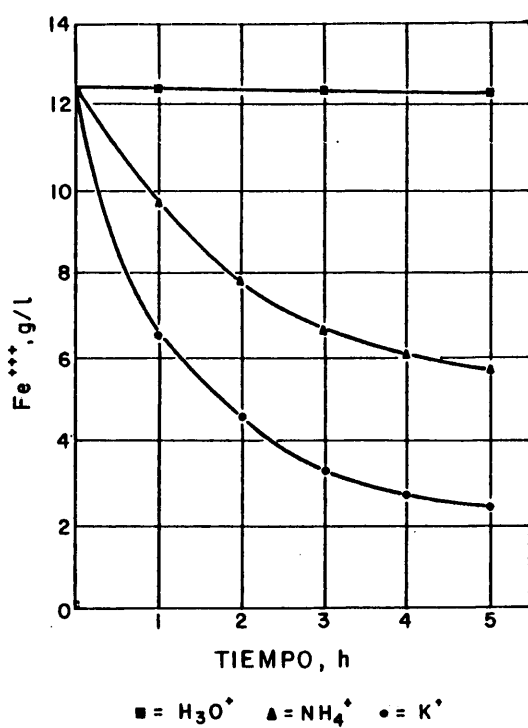


Fig.- 4. 7. Precipitación del hierro en función del tiempo como jarositas de hidronio, amonio y potasio.

consistente en suponer una hipótesis, cuya validez puede comprobarse comparando la ecuación cinética resultante con la (4.1), obtenida experimentalmente.

4.4.- ESTUDIO TEORICO DE LA INFLUENCIA DE LA VARIACION DE LA SUPERFICIE DE SIEMBRA Y CONCENTRACION DE AMONIO.

En el transcurso de la precipitación, los cristales crecen aumentando su superficie. Este aumento será función, de la cantidad de precipitado originalmente utilizado como siembra y de su granulometría, así como de la cantidad de precipitado depositada sobre los cristales.

En general se tiene:

$$S = f (M, S_0)$$

Si la velocidad de nucleación de nuevos cristales es pequeña, comparada con la del crecimiento de los ya existentes, es fácil conocer esta función.

Llamando P_0 al número de moles de jarosita sembrados por unidad de volumen de solución, y d_0 a su granulometría inicial media, se puede escribir:

$$P_0 = \frac{k N d_0^3 \rho}{M_j} \quad (4.4)$$

donde:

ρ = densidad de la jarosita.

k = Coeficiente de proporcionalidad volumetrico.

M_j = Peso molecular de la jarosita.

N = Numero de cristales por mol.

Al cabo de un cierto tiempo, en el que han precipitado --
($M_o - M$) moles de hierro, los cristales han crecido hasta una
granulometria N, verificandose:

$$P_o + \frac{1}{3} (M_o - M) = \frac{k N d^2}{M_j} \quad (4.5)$$

De (4.4) y (4.5) resulta:

$$d = d_o \left[1 + \frac{M_o - M}{3 P_o} \right]^{1/3} \quad (4.6)$$

Por su parte , la superficie en ese instante viene dada
por:

$$S = k' N d^2$$

ecuación en la que sustituyendo los valores de N y dados por
(4.6) y (4.4), se transforma en:

$$S = K_s P_o \left[1 + \frac{M_o - M}{3 P_o} \right]^{2/3} \quad (4.7)$$

siendo:

$$K_s = \frac{k'}{k} \frac{M_j}{d_o \rho}$$

es decir, una constante para cada tipo de jarosita y que va-
ria en función de su granulometria.

La ecuación (4.7) puede escribirse en la forma:

$$S = K_s P_o \Psi_1 \quad (4.8)$$

donde:

$$\Psi_1 = \left[1 + \frac{M_o - M}{3 P_o} \right]^{2/3} \quad (4.9)$$

De acuerdo con la ecuación (3.1) de precipitación de la
jarosita, su formación va acompañada por una disminución de la

concentración del ión amonio, estando relacionada esta disminución con la cantidad de hierro precipitado, según la siguiente expresión:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_0 - \frac{1}{3} (M_0 - M)$$

que se puede poner en la forma:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+]_0 \cdot \psi_2 \quad (4.10)$$

siendo:

$$\psi_2 = 1 - \frac{M_0 - M}{3 [\text{NH}_4^+]_0} \quad (4.11)$$

En la tabla 4.1 se dan los valores de ψ_1 y ψ_2 en función de M.

TABLA 4.1

M M ₀ =0,25	ψ_1 P ₀ = 0,008 mol/l	ψ_2 [NH ₄ ⁺] = 0,096 at-g/l
0,225	1,322	0,913
0,21	1,497	0,861
0,20	1,609	0,826
0,19	1,717	0,791
0,18	1,821	0,757
0,17	1,923	0,722
0,16	2,021	0,687
0,15	2,118	0,652
0,14	2,212	0,618
0,13	2,30	0,583
0,12	2,395	0,548
0,11	2,484	0,513
0,10	2,571	0,479

4.5-ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA INFLUENCIA DE LAS DISTINTAS VARIABLES.

4.5.1.-SUPERFICIE DE CRISTALIZACION

Para comprobar la influencia de esta variable, se han realizado una serie de experiencias en las que, únicamente, se ha variado la cantidad inicial de siembra. Se ha ensayado la adición de 0,004, 0,008 y 0,016 mol/l de una misma jarosita (J-17), obtenida previamente en un ensayo de precipitación. El resto de las condiciones experimentales se mantuvieron fijas en los valores siguientes:

$$T = 95^{\circ}\text{C}$$

$$M_o = 0,25 \text{ at.g/l}$$

$$A_o = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$[\text{NH}_4^+]_o = 0,096 \text{ at.g/l}$$

Los resultados experimentales obtenidos se reflejan en la figura 4,8, observandose que, menos en la experiencia realizada con cantidad menor de siembra, en la que la pendiente aumenta continuamente en el transcurso de la precipitación, en las otras dos experiencias los puntos se siguen ajustando a la ecuación (4.1)

En la tabla 4.2, se muestran los valores del producto de las funciones ψ_1 por ψ_2 para estas tres experiencias. Como puede observarse, el valor de este producto es prácticamente constante en el intervalo de precipitación estudiado experimentalmente, para las experiencias realizadas con las cantidades de siembra más elevada. No ocurre lo mismo con la realizada con la cantidad de siembra menor, donde el valor de este producto aumenta

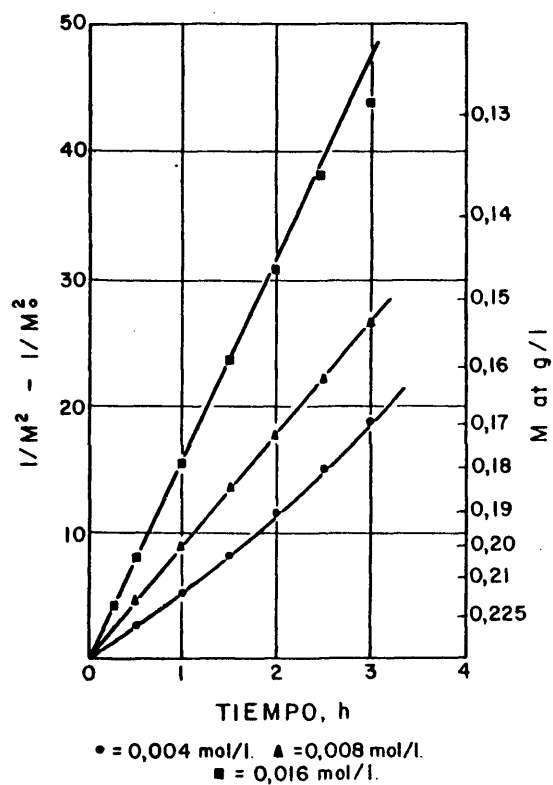


Fig.- 4. 8. Velocidad de precipitación en función de la cantidad inicial de jarosita P_0 utilizada como siembra.

continuamente. Esto, está en perfecta concordancia con los resultados experimentales representados en la figura 4,8.

TABLA 4.2

M M _o =0,25	Valor de $\Psi_1 \cdot \Psi_2$ para $[\text{NH}_4^+]_o = 0,096 \text{ at.g/l}$		
	P _o =0,004 mol/l	P _o =0,008 mol/l	P _o = 0,016 mol/l
0,225	1,470	1,208	1,066
0,21	1,656	1,290	1,086
0,20	1,751	1,330	1,093
0,19	1,825	1,359	1,094
0,18	1,881	1,379	1,090
0,17	1,920	1,389	1,082
0,16	1,943	1,390	1,068
0,15		1,383	1,051
0,14		1,368	1,028
0,13		1,345	1,002

4.5.2. CONCENTRACION DEL ION AMONIO

Para estudiar la influencia de esta variable se realizó una serie de ensayos en los que, únicamente, se varió la cantidad inicial de sulfato amónico adicionado. El resto de las condiciones experimentales se mantuvieron fijas en los valores siguientes:

$$T = 95^\circ\text{C}$$

$$M_o = 0,25 \text{ At-g/l}$$

$$A_o = 0,02 \text{ Mol/l}$$

$P_o = 0,008 \text{ Mol/l}$

Se ensayaron cuatro adiciones iniciales de sales amónicas:
0,048, 0,072, 0,096 y 0,192 moles/litro.

Los resultados experimentales obtenidos se representan en la figura 4,9, en la que se observa una cierta desviación de la linealidad en los ensayos realizados con la mayor y menor concentración del ión amonio. Esto está de acuerdo con los valores que se obtienen, en el transcurso de la precipitación, para el producto $\Psi_1 \cdot \Psi_2$ como se puede ver en la tabla 4.3, en la cual sólo para las dos concentraciones intermedias podemos considerar este producto como constante.

TABLA 4.3

M At.g/l $M_o = 0,25$	Valor del producto $\Psi_1 \cdot \Psi_2$ para $P_o = 0,008 \text{ mol/l}$			
	$[\text{NH}_4^+]_o = 0,048$	$[\text{NH}_4^+]_o = 0,072$	$[\text{NH}_4^+]_o = 0,096$	$[\text{NH}_4^+]_o = 0,192$
0,225	1,093	1,170	1,208	1,265
0,21	1,082	1,221	1,290	1,394
0,20	1,051	1,238	1,330	1,470
0,19	1,002	1,240	1,359	1,538
0,18	0,936	1,231	1,379	1,600
0,17	0,855	1,211	1,389	1,656
0,16	"	1,180	1,390	1,706
0,15			1,383	1,750
0,14			1,363	1,790

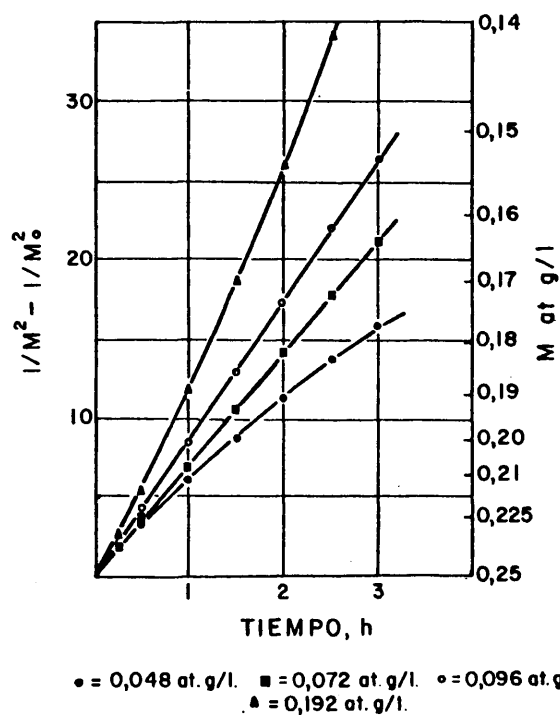


Fig.- 4.9. Precipitación del hierro como jarosita en función de la concentración del ion amonio.

Puesto que , según (4.1):

$$\frac{dM}{dt} = K_e \cdot M^3$$

admitiendo que: $K_e = k \cdot S \left[NH_4^+ \right]$

$$\frac{dM}{dt} = k' \cdot \Psi_1 \cdot \Psi_2 \cdot M^3$$

ecuación que solo puede integrarse si se conoce la dependencia de $\Psi_1 \cdot \Psi_2$ con M, o si $\Psi_1 \cdot \Psi_2$ es independiente de M.

En la figura 4.10 se representa a escala logarítmica:

$$M = f (\Psi_1 \cdot \Psi_2)$$

como puede verse, solo hay un tramo de pendiente cero que corresponde a los valores de M siguientes:

TABLA 4.4

NH_4^+ °	M
0,048	0,22
0,072	0,19
0,096	0,16
0,192	0,13

Si calculamos la pendiente de las curvas de la figura 4.9, para estos valores de M se observa (Fig- 4.11) que los puntos determinan con muy pequeña dispersión una línea recta.

5.3.- ACIDEZ

Para estudiar la influencia de esta variable se realizaron unas experiencias en las que unicamente se varió la cantidad inicial de ácido sulfúrico adicionado, manteniendose fijas el resto de las condiciones experimentales, en los valores si-

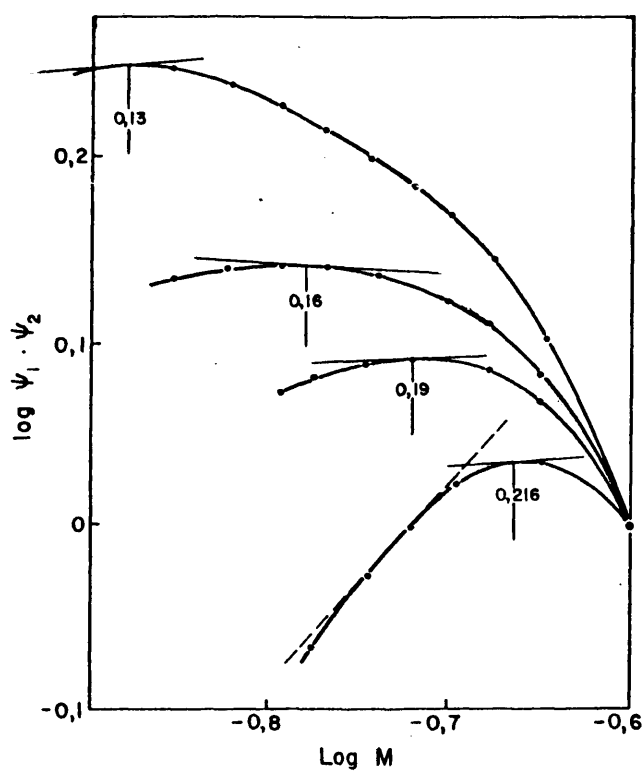


Fig.- 4.10. Variación del producto $\psi_1 \cdot \psi_2$ en función de la concentración total de hierro (III) en solución, M.

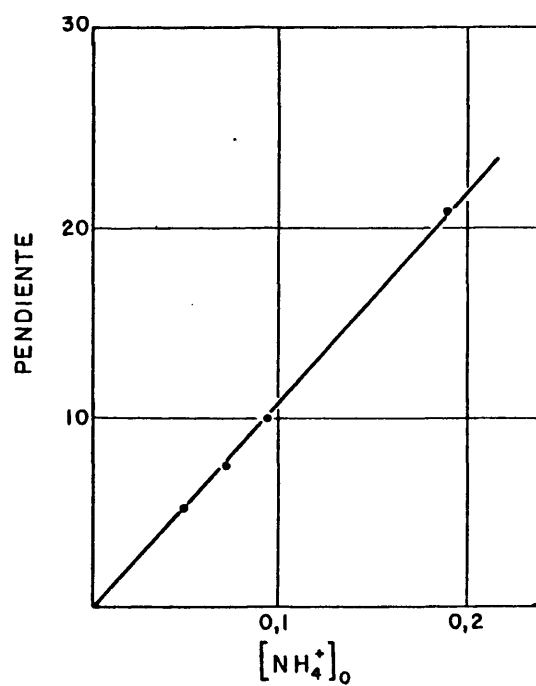


Fig - 4.11. Pendientes de las curvas de la fig. 4.9. en el punto de M dado en la fig.-4.10.

guientes: $T = 95^{\circ}\text{C}$
 $M_0 = 0,25 \text{ At.g/l}$
 $\text{NH}_4^+ = 0,096 \text{ At.g/l}$
 $P_0 = 0,008 \text{ mol/l}$

experimentandose tres valores diferentes de la acidez inicial, correspondientes a la adición de 0,02, 0,1 y 0,16 mol/l de SO_4H_2 .

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.12, en ella puede verse como los puntos experimentales se ajustan perfectamente a la ecuación 4.1.

Como ya se ha indicado anteriormente, la velocidad de reacción está relacionada con la concentración del complejo $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, y ésta depende de la acidez. Por consiguiente, si queremos descartar la influencia doble de la acidez sobre la velocidad de reacción hay que comparar el valor de A_0 no con v sino con el cociente $v/[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}]_0$, para lo cual daremos el valor de la concentración de este complejo que se ha calculado en la tabla 3.4.

Estos valores se recopilan en la tabla 4.5.

TABLA 4.5

A_0	v	$[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}]$	$v/[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}]$
0,16	0,62	7×10^{-5}	$8,3 \times 10^3$
0,10	1,56	2×10^{-4}	$7,5 \times 10^3$
0,02	8,12	8×10^{-4}	$10,1 \times 10^3$

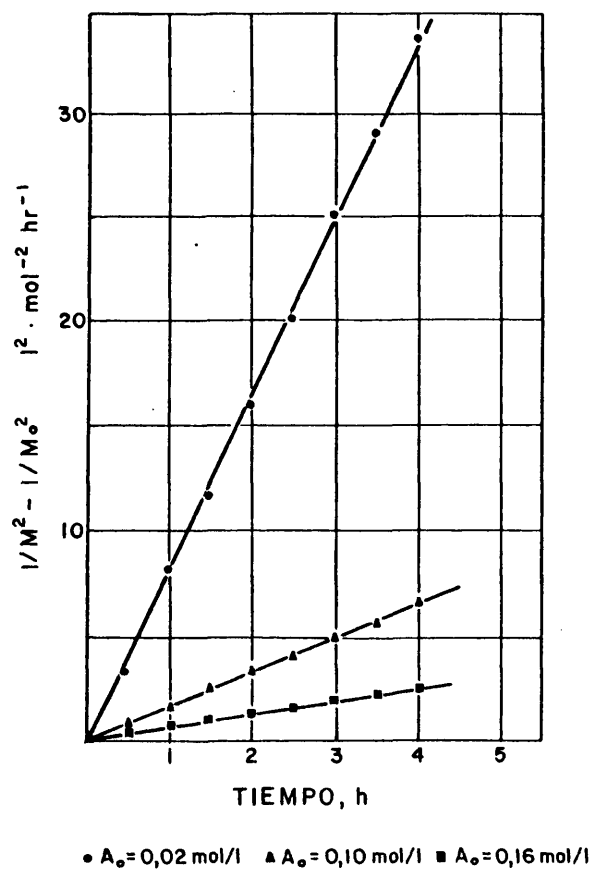


Fig.-4.12. Influencia de la acidez en la precipitación del hierro como jarosita.

Si tenemos en cuenta la imprecisión de v y que el valor de $\left[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} \right]$ procede de un cálculo en el que ha tenido que hacer se una serie de hipótesis simplificadoras, podemos considerar que el valor de el cociente de la última columna es un valor constante de 8×10^3 , siendo por tanto, independiente de A .

El resultado es aparentemente contradictorio con el hecho experimental, de la gran influencia de la acidez generada sobre la velocidad de reacción. Sin embargo, lo que ocurre, como explicaremos más adelante, es que la acidez influye sobre la concentración del complejo $\left[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} \right]$ determinante de la velocidad de reacción, (Ver 4.6).

4.5.4.-TEMPERATURA

El efecto de la influencia de la temperatura se efectuó en el intervalo 90, 95 y 100 °C, el resto de las condiciones experimentales se mantuvieron constantes, y fueron:

$$M_o = 0,25 \text{ At.g/l}$$

$$A_o = 0,02 \text{ mol/l}$$

$$\left(\text{NH}_4^+ \right)_o = 0,096 \text{ At.g/l}$$

$$P_o = 0,008 \text{ mol/l}$$

Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4.13, que como puede observarse existe una influencia notable de esta variable.

Los valores de las constantes de velocidad de precipitación obtenidas a estas temperaturas son: 9,3, 15,9 y 26,7 $/\text{l}^2\text{mol}^{-2}\text{h}^{-1}$, respectivamente, lo que representa un aumento considerable de la velocidad de reacción al subir la temperatura, ya que, se hace prácticamente tres veces mayor, como se puede apreciar, al pasar de 90 a 100°C y corresponde a una energía de activación "aparente" de 30 Kcal/mol.

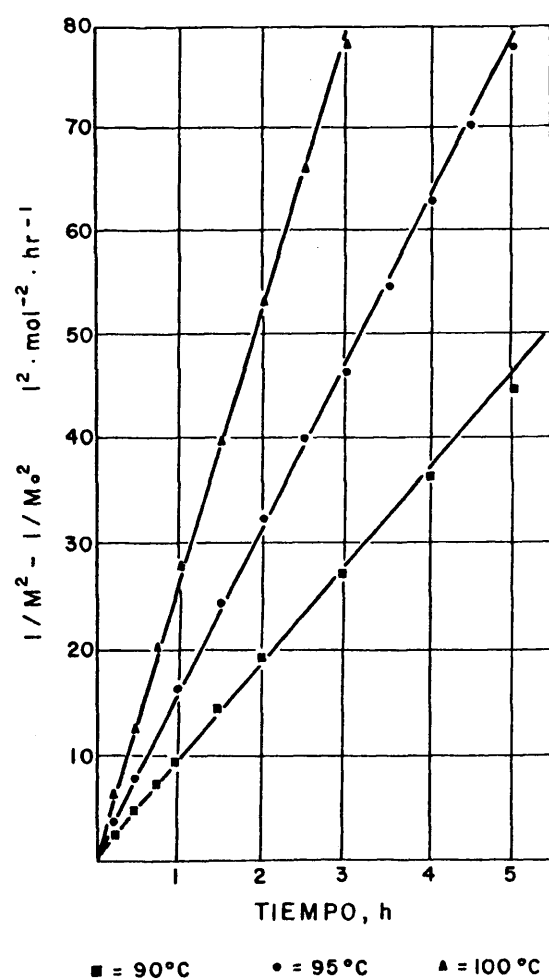
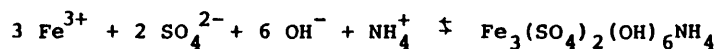


Fig.- 4.13. Influencia de la temperatura en la precipitación del hierro como jarosita de amonio

4.6.- INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS. MECANISMO DE LA REACCION

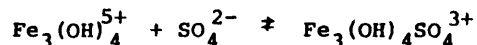
La estequiometria de la precipitación de la jarosita viene dada por la ecuación (3.1):



Evidentemente, el mecanismo de esta reacción tiene que pasar por la formación de compuestos intermedios, ya que de otra forma, el orden sería elevadísimo.

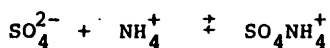
Como se ha visto, el hierro forma complejos hidroxilados y complejos sulfatos. Aunque en la bibliografía no se mencionan concretamente, parece muy probable la existencia de complejos mixtos hidroxil-sulfato y a ellos recurre Matijevic⁽²⁹⁾, por ejemplo, para explicar el mecanismo de la precipitación de los homólogos de la jarosita en el aluminio, las aluninitas.

Si se admite y hay base para ello, la existencia del complejo $\text{Fe}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4^{3+}$ este se formaría a partir del $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, según la reacción:

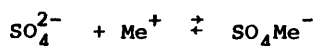


y su concentración, en un medio tampon de sulfato, sería proporcional a la concentración del ión $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, que, como se ha visto en el capítulo anterior, la concentración de este ión disminuye, proporcionalmente al cubo de la concentración de hierro total, en el transcurso de la precipitación.

Por otra parte, el ión amonio da el complejo SO_4NH_4^+ , según el equilibrio:



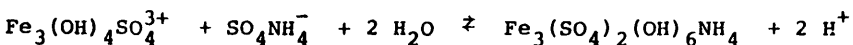
cuya constante ha sido determinada por Bank (30). Dándose, en general, el equilibrio:



donde $\text{Me} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+ \text{ y } \text{H}^+$

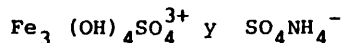
La concentración de este complejo, en un medio sulfato, es también proporcional a la concentración de Me^+ .

Si, como se ha expuesto la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de NH_4^+ y a la de $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ y a su vez es proporcional a la de los complejos mencionados, de acuerdo con Matijevic, se puede escribir:



quedando como una reacción de hidrólisis de segundo orden.

La velocidad de reacción, por tanto, es proporcional solamente al producto de las concentraciones de los complejos



e independiente de la acidez de forma directa.

Se dice de forma directa para indicar que los protones no forman parte de los productos que fijan el mecanismo de la reacción, pero, por supuesto, tienen una influencia indirecta y muy fuerte, sobre la velocidad de reacción en cuanto que la concentración del complejo $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, al cual es proporcional la del complejo $\text{Fe}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4^{3+}$, disminuye al aumentar la acidez del medio.

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de cristalización, sigue la conocida ley de Arrhenius y la energía de activación confirma, con su valor de algunas decenas de Kcal/mol⁽³¹⁾, que no se trata de un proceso difusional, sino del encajamiento de las partículas en la red del cristal.

CAPITULO V

TRANSFORMACION DE JAROSITA EN HIDROXIDO

INTRODUCCION

Los procedimientos propuestos, para este estudio, se centran en la calcinación de la jarosita, en presencia o no de cal y en el tratamiento con alcalis, hidróxido amónico o calcico. A continuación, se presta atención, en forma general, a estos procedimientos, y en particular a la calcinación sin presencia de cal y al tratamiento por via húmeda con hidróxido amónico.

En la calcinación se efectuan estudios relacionados con la recuperación de amoniaco. En el tratamiento con hidróxido amónico, se estudia la cinética y mecanismo de la reacción, que permite llegar a un producto final, que se identifica como hidróxido ferrico.



5.1.- PROBLEMÁTICA DE LA JAROSITA

Aunque posteriormente al descubrimiento del proceso de la jarosita, según se ha dicho en el capítulo primero el grupo de investigadores de la Société des Mines et Fonderies de Zinc de la Vieille Montagne han presentado como alternativa el proceso de la goetita y los japoneses el de la hematites, en la mayor parte de las plantas, tanto de zinc como de cobre por vía húmeda, suele emplearse el método anterior de la jarosita que se envía a escombreras ya que su aprovechamiento es difícil.

Sin embargo, con ella, se ha perdido el amoníaco empleado en su precipitación que supone unos 100 Kg de NH_3 por t de hierro precipitado, es decir unas 2 pts por Kg. de hierro. El volumen de residuos se cifra en cerca de $1,5 \text{ m}^3$ por t de hierro y debido a su estructura y alto contenido de humedad es imposible su apilamiento. El producto retiene ácido y sales perjudiciales para el medio. Si a esto se une los contenidos, relativamente altos de metales valiosos, tales como el indio, que puede llevar, se comprende el interés de su tratamiento despertado en los últimos años.

5.2.- PROCEDIMIENTOS PROPUESTOS

Aunque, como se acaba de indicar, el interés por el tema es grande, las publicaciones al respecto son mas bien escasas. Como ya se expuso en el capítulo II, el autor de esta Memoria,

en colaboración con los Dres. Amer y Luis abordó el tema del aprovechamiento de la jarosita desde el punto de vista de la recuperación del indio llegando a un proceso cuya realización está condicionada por el valor del metal. El resto de las investigaciones de las que se tiene noticias enfocan el problema desde el punto de vista de transformar la jarosita en hematites que no presenta los problemas enumerados en el apartado anterior (en algún caso se sugiere su utilización siderúrgica) e intentan recuperar el amonio que contiene.

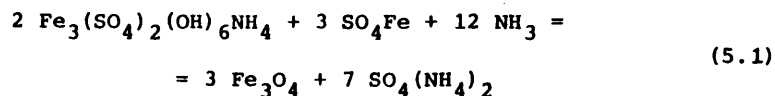
Rastas y otros ⁽³²⁾ del Metallurgical Research Center de la Outokumpu Oy (Finlandia), basándose en trabajos de Posnjak⁽⁵⁾ sobre la hidrólisis de las sales férricas a alta temperatura propone la transformación de la jarosita en hematites por hidrólisis de la pulpa a 160-200°C en autoclave de forma que el ácido sulfúrico liberado en la reacción simultáneamente ataca el residuo ferrítico que acompaña a la jarosita.

La descomposición térmica, a 650 C°, propuesta por Mitchell ⁽³³⁾, permite llegar a un óxido de hierro hematítico pero hace difícil, por no decir imposible la recuperación del amonio, como más adelante se verá.

Cuadra y Limpo ⁽¹⁶⁾ han propuesto un método basado en el tratamiento con amoniaco a baja temperatura (unos 60°C) produciendo un residuo de buenas características de decantabilidad y filtrabilidad exento de azufre y una solución de sulfato amónico de la que por precipitación con cal, en unas condiciones que evitan la formación de yeso en agujas, recuperan el

amoníaco con unas pérdidas mínimas para reciclarlo al proceso.

Recientemente Kunda y Veltman⁽³⁴⁾ proponen, junto con la descomposición térmica el tratamiento amoniacal (que ensayan entre temperatura ambiente y 150°C) para producir hematites y obtener una solución de sulfato amónico que recuperan por cristalización. Como alternativa de la producción de hematites presentan la producción de magnetita añadiendo sulfato ferroso:



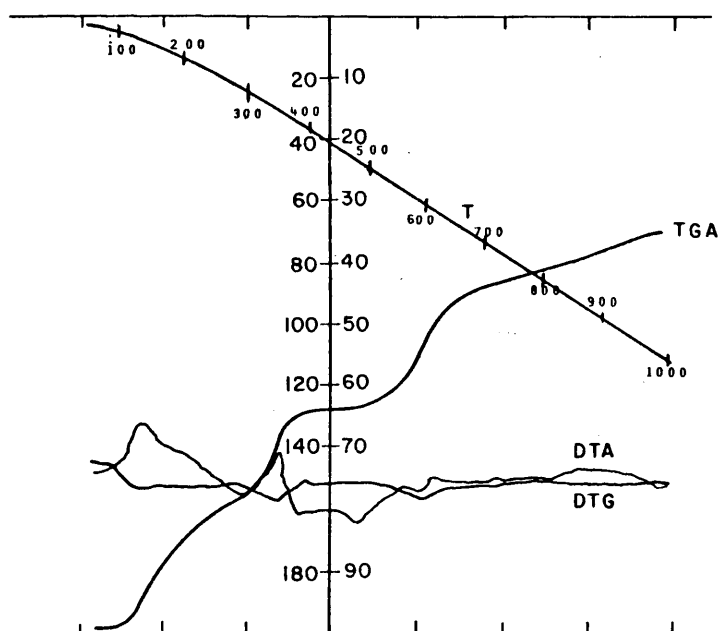
procedimiento que podría ser interesante si permitiera, por métodos magnéticos llegar a un producto de pureza siderúrgica.

5.2.1-ESTUDIO DE LA CALCINACION

En la fig. 5.1, se presenta el análisis termogravimétrico de una muestra de jarosita amónica obtenida a partir de soluciones puras de sulfato de zinc y de hierro (III). La muestra se había secado al aire por lo que además del agua químicamente unida en forma de grupos hidróxidos existía un agua retenida físicamente.

La curva de calentamiento muestra en primer lugar el desprendimiento del agua retenida físicamente, que se enlaza con el desprendimiento de las primeras moléculas de agua químicamente unida hasta que alcanza en los 250°C el desprendimiento del amoníaco con un fuerte efecto endotérmico.

El desprendimiento del SO_3 (descomponiéndose a $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$)



Peso = 200 mgs. ; Atmosfera = aire

Sensibilidad DTA = 100 μ V
 TGA = 100 mgs
 DTG = 1/10 mgs/minuto

Fig.- 5.1. Analisis termogravimetrico de una muestra de jarosita amónica.

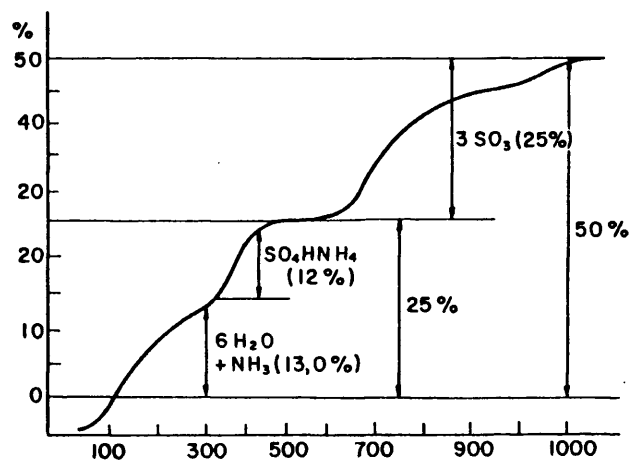
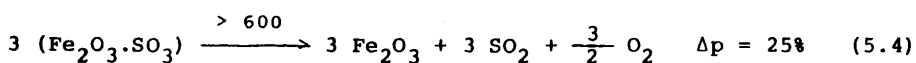
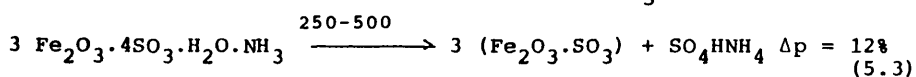
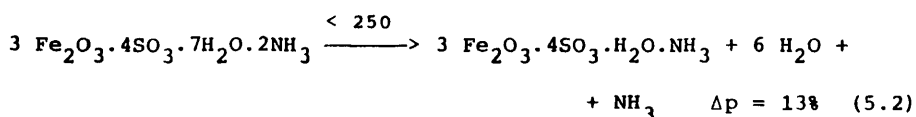


Fig.- 5.1. bis. Explicación del termoanálisis de la figura 5.1.

comienza a unos 650°C.

De acuerdo con las perdidas de peso observadas, fig. 5.1 bis, el mecanismo de la reacción puede ser:



Resulta que, aunque por calentamiento a 400-500°C. se desprende el amoníaco, solo el 50% lo hace en forma de NH_3 , mientras que, el 50% restante va unido a una molécula de SO_3 , de modo que, al enfriar los gases se forma nuevamente SO_4HNNH_4 , dando lugar a una niebla difícil de retener.

Al objeto de estudiar con más detalle este proceso, se montó el dispositivo que se muestra en la figura 5.2 (a).

En un tubo de cuarzo se introdujo una cantidad exactamente pesada de jarosita, (50 g.), y junto a ella se coloca un pirometro, iniciándose lentamente el calentamiento, a la vez se pasa una corriente de N_2 para arrastrar los gases producidos, que se hacen borbotear sobre una solución acuosa con indicador, (naranja de metilo), que permite la valoración continua, con ClH N/10 , del NH_3 que se desprende.

En la figura 5.3 se da la curva de consumo de ácido, que como se observa, corre paralela a la de temperatura. Cuando cesa el des

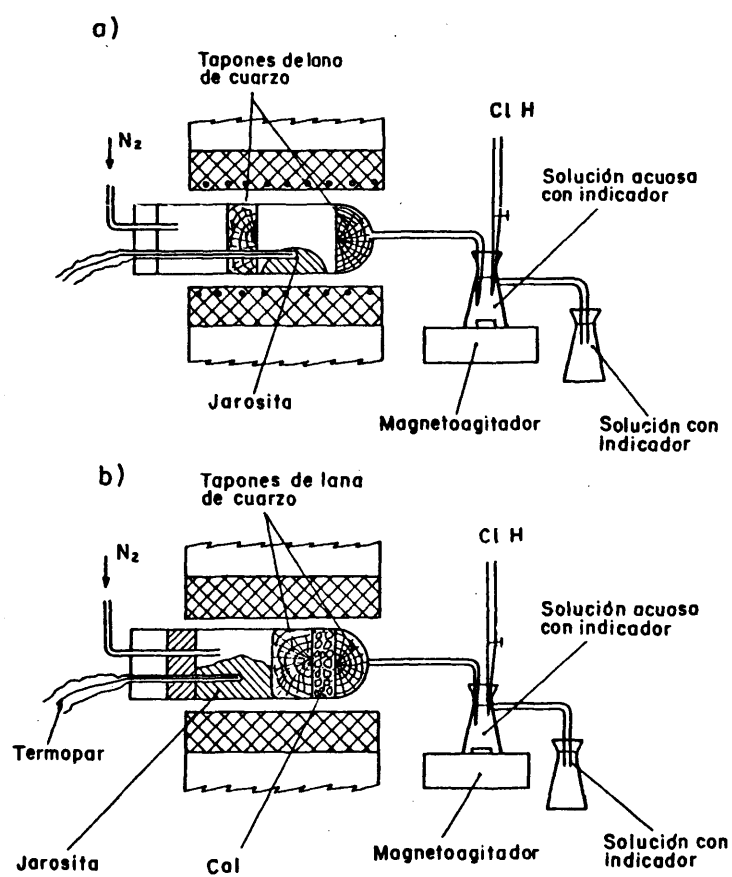


Fig.- 5.2. Esquema del aparato de tostación.

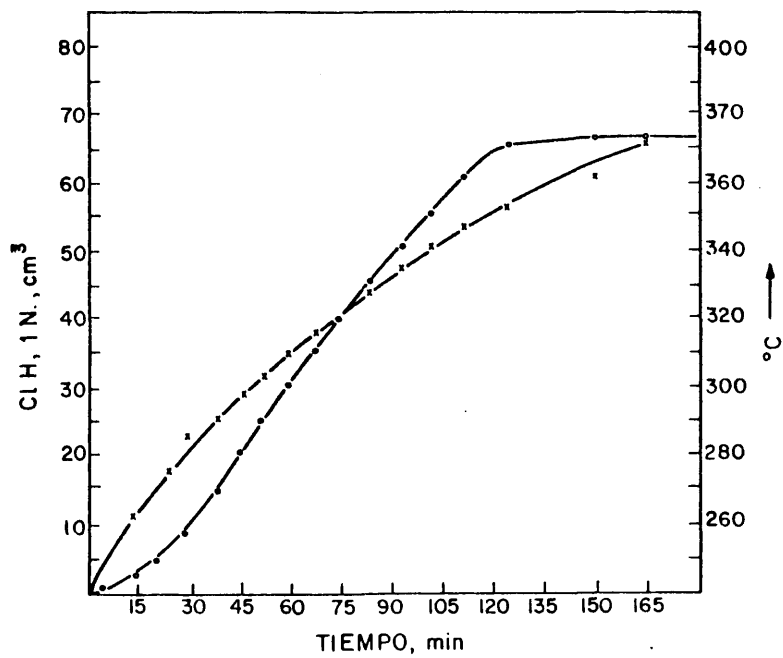
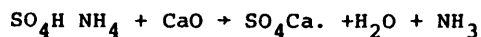


Fig. - 5.3. Curva de descomposición de la jarosita en el horno de la fig.-5.2.

prendimiento de NH_3 se observa que solo se ha fijado el 66 % del NH_3 contenido a pesar de que un análisis al residuo mostraba que todo el NH_3 había sido eliminado.

Aunque se observaba una niebla a la salida del frasco lavador (que no podía retenerse poniendo varios en serie) que demostraba la posible existencia de un compuesto sólido en los gases, para confirmar que las pérdidas eran debidas a la formación de nieblas de $\text{SO}_4\text{H}\text{NH}_4^{1*}$ se colocó, como se indica en la fig.5.2.(b), a la salida del tubo de cuarzo, separado por un tabique de lana de cuarzo, un relleno de cal de forma que al pasar los vapores de $\text{SO}_4\text{H}\text{NH}_4$ reaccionara con este:



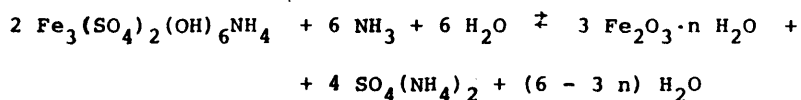
Consiguiéndose de esta manera aumentar la recuperación del NH_3 del 66 % al 75,5 %. El hecho de no alcanzarse el 100% en la recuperación se interpreta por el poco tiempo disponible para la reacción.

5.2.2-TRATAMIENTO CON AMONIACO

El otro tratamiento posible de separación del amoniaco contenido en la jarosita, formando a la vez un producto más estable, es el tratamiento con una solución acuosa de amoniaco, transformando este y el contenido en la jarosita, en sulfato amonico.

La reacción global del proceso, sin indicación exacta del agua de hidratación del óxido obtenido, sería:

1*. Ver nota 1 al final del capítulo



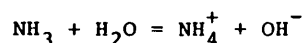
Reacción que tiene lugar, como se ha comprobado, ya a temperatura ambiente, pero para conseguir en un tiempo pequeño el 100% de transformación debe realizarse a una temperatura de unos 40-60°C.

5.2.3. CINÉTICA DE LA TRANSFORMACION

Dado que en los ensayos preliminares se había visto la gran influencia de la temperatura y que no era necesario llegar a valores muy altos de ésta, se realizaron los ensayos en un matraz de vidrio donde se colocaba la suspensión acuosa de jarosita a la temperatura elegida y a continuación se añadía la cantidad deseada de amoníaco (partiendo de amoníaco de 24°Be)

En la fig.5.4 se muestra una primera serie de ensayos verificados a 20°C sobre una pulpa con 50 g/l de jarosita. Se observa que, sobre todo al aumentar el exceso de amoníaco, la velocidad de reacción es muy rápida al principio, disminuyendo conforme progresa la reacción.

Si se tiene en cuenta que esta disminución de la velocidad de reacción es tanto más patente cuanto mayor es el exceso de amoníaco empleado, se comprende que este frenado de la velocidad de reacción puede ser debido a la disminución de la alcalinidad como consecuencia de la formación de sales amónicas



siendo entonces el responsable de la velocidad de reacción no el NH_3 sino el OH^- formado por hidrólisis. Efectivamente, se comprobó

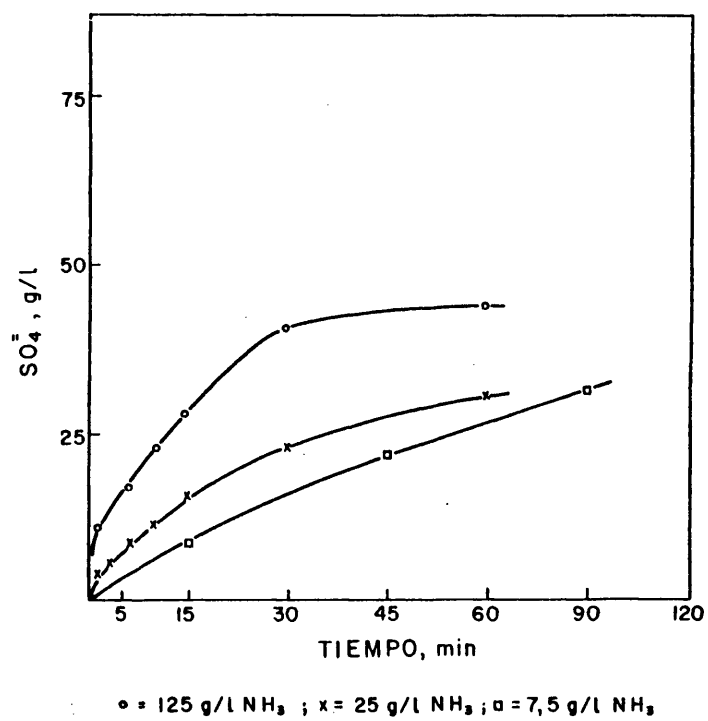


Fig.- 5. 4. Sulfato disuelto en función del tiempo y de la concentración de amoniaco a 20°C empleando 50 g/l de jarosita.

que esto era así añadiendo una cantidad variable de sulfato amónico a la solución lixiviante (fig.5.5). Dado, por tanto, que existe una marcada influencia del ión NH_4^+ en el proceso, se considera necesario, antes de seguir adelante, estudiar cual es la influencia cuantitativa de este ión sobre la ecuación indicada.

De acuerdo con el valor de la constante de equilibrio a 20°C , tenemos:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b = 1,74 \cdot 10^{-5}$$

de forma que en ausencia de sales amónicas y puesto que $K_b > K_w$ se puede hacer $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$ con lo que

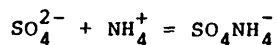
$$[\text{OH}^-] = 4,17 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{NH}_3]$$

Sin embargo, cuando se añaden sales amónicas, aparte de que el valor de K_b varía por el efecto salino, ya no puede establecerse la igualdad entre la concentración de NH_4^+ y OH^- , ya que ahora el primero es prácticamente constante con lo que

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

que hace que una concentración del orden de 10^{-2} de NH_4^+ , sea suficiente para que la concentración de OH^- , para una misma concentración de NH_3 , se haga casi 100 veces menor.

El hecho, que puede observarse en la fig.5.5, de que contenidos crecientes de sulfato amónico añadido apenas influyan sobre la cinética de la reacción puede explicarse en función del equilibrio



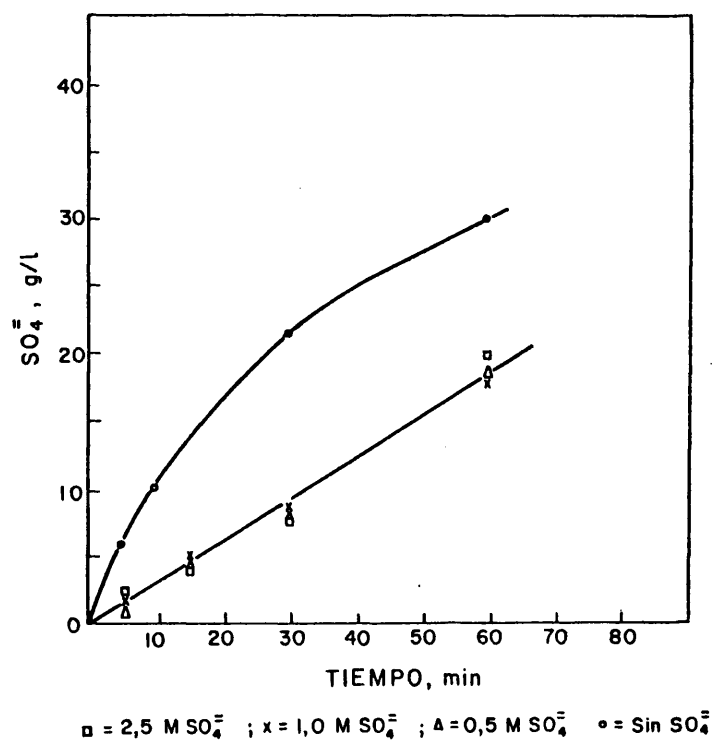


Fig.- 5.5. Influencia de la concentración de sulfato amonico inicial en la curva de descomposición de la jarosita a 20°C.
(jarosita 50 g/l, NH_3 25 g/l)

que hace que tenga lugar como efecto tampón que mantiene la concentración de NH_4 . En la fig.5.6 se dan las curvas experimentales correspondientes cuya correlación con las gráficas de la fig.5.5 es inmediata. Se ve en ambas que el pH varía fuertemente al pasar de amoníaco puro a su mezcla con sales amónicas y que la concentración de éstas apenas influye sobre el pH; análogamente en las curvas cinéticas, la adición de sales amónicas hacen bajar fuertemente la velocidad de reacción mientras que el exceso de éstas no influye prácticamente.

Puesto que, según hemos visto, una vez que hay suficiente cantidad de sales amónicas estas no influyen en el proceso, para estudiar la influencia de la concentración del NH_3 independizándolo de la influencia del NH_4^+ que se forma, en todos los ensayos se ha partido de una concentración inicial de sulfato amónico de 50 g/l.

En la figura 5.7. , se dan las curvas obtenidas observándose un tramo rectilíneo. Si representamos la pendiente de estas rectas frente a la concentración de amoníaco (fig.5.8a) se observa que no hay una correlación lineal, sin embargo, si hacemos la representación de la pendiente frente a la concentración correspondiente de OH^- , deducida de la figura 5.6, se observa que existe esta correlación lineal, como se aprecia en la figura 5.8b.

Finalmente, en la figura 5.9 se representa, para una serie de experiencias con igual concentración de amoníaco, la influencia de la temperatura en la velocidad de reacción, deduciéndose una energía de activación del orden de 11 Kcal/mol, lo que demues

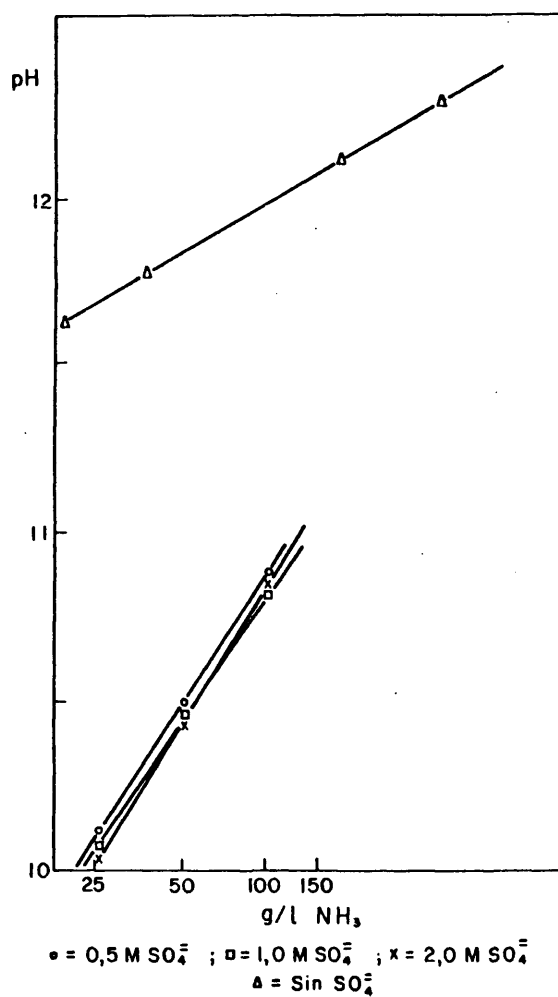


Fig. - 5. 6. Efectos amortiguador del sulfato amonico sobre el pH de las soluciones amoniacales.

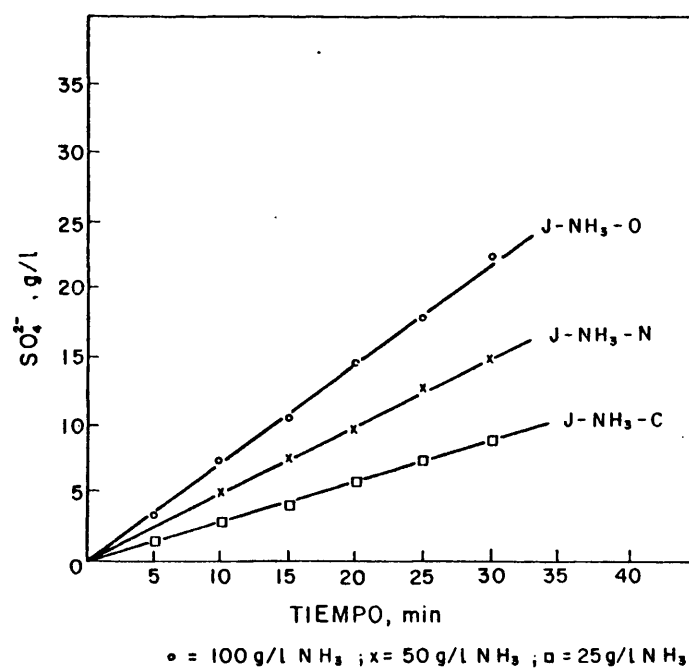


Fig. - 5.7. Efecto de la concentración de amoníaco (amortiguado con $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$) sobre la velocidad de descomposición de la jarosita a 20°C (jarosita 50 g/l)

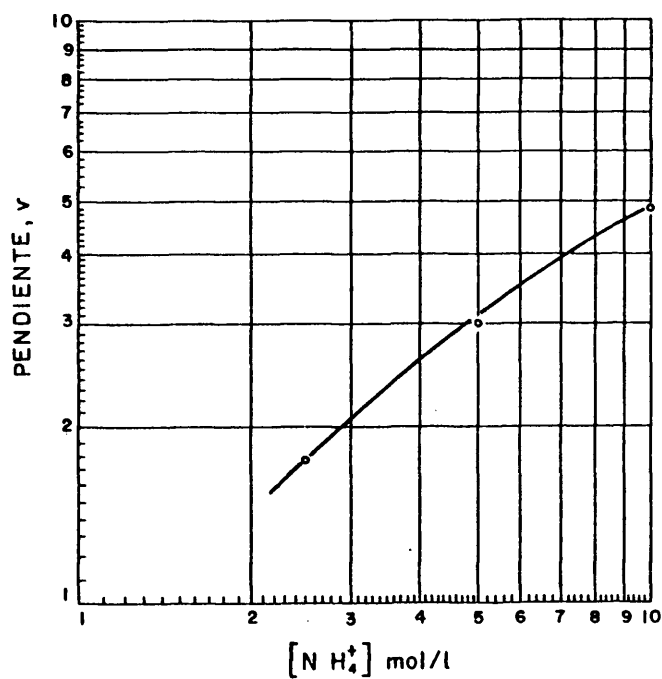


Fig.- 5. 8 a. Influencia de la concentración de amoniaco en la velocidad de descomposición de la jarosita.

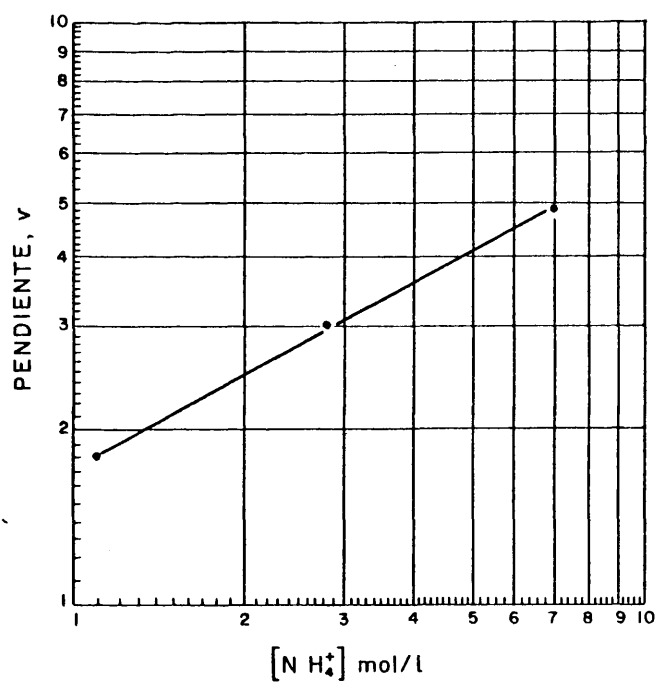


Fig.-5.8 b. Influencia de la concentración de amoniaco en la velocidad de descomposición de la jarosita.

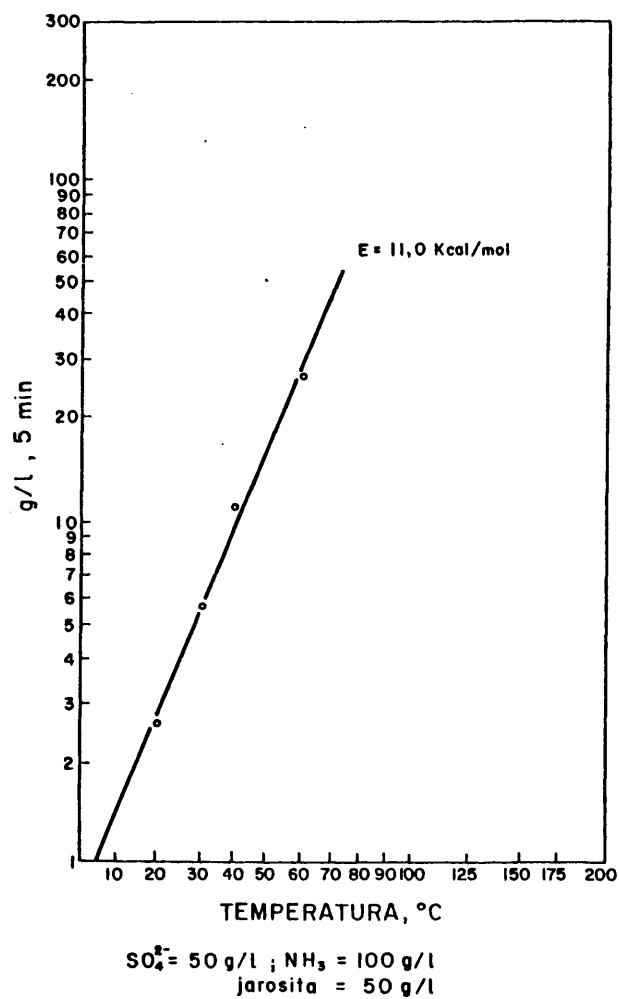


Fig - 5.9. Influencia de la temperatura en la transformación de jarosita en $\text{Fe}(\text{OH})_3$

tra que el proceso determinante de la velocidad de reacción es de tipo químico.

5.2.4.- MECANISMO DE LA REACCION

Los resultados anteriores pueden interpretarse sobre la base de una disolución de la jarosita y precipitación del hidróxido de hierro, como consecuencia del aumento del pH de la solución. En efecto, mientras que en la jarosita se tiene:

$$[\text{Fe}^{3+}] = K_1 [\text{OH}]^{-2}$$

en el hidróxido:

$$[\text{Fe}^{3+}] = P_s [\text{OH}]^{-3}$$

de forma que, en virtud de los valores de K_1 y P_s , para una determinada concentración de OH^- , el valor de $[\text{Fe}^{3+}]$, dado por la primera ecuación puede ser mayor que el obtenido por la segunda.

Si la cinética de la reacción es suficientemente lenta, esto ocurre con el amoníaco a temperaturas bajas, la sobresaturación del hidróxido puede tener lugar en una capa sobre la superficie de la jarosita y, a falta de núcleos, la precipitación tendría lugar sobre la superficie. Por otra parte, al ser el hidróxido formado poroso, los reactivos y productos de la reacción pueden difundirse a través de la capa formada, de tal manera que, paulatinamente el grano de jarosita manteniendo su forma geométrica, va transformándose en hidróxido, de forma análoga a como ocurre en una tubería de hierro cuando se oxida a la intemperie.

Esto puede comprobarse en las microfotografías, obtenidas

con microscopio electrónico, de jarosita de partida y del óxido obtenido, que presentan, ver figura 5.10, el mismo aspecto cristalino, pese a que la jarosita tiene un diagrama de rayos X correspondiente a un cristal, mientras que el óxido resultante, se presenta ante la difracción de rayos X, como un producto amorfo.

5.3.- IDENTIFICACION DEL HIDROXIDO

En la bibliografía se describen ⁽³⁵⁾ junto al óxido férrico, de fórmula Fe_2O_3 o hematites, el monohidrato, denominado goetita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que se presentan en diferentes formas cristalinas, y finalmente el hidróxido, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, el cual nunca se ha aislado en forma pura, sino como un gel que retiene una cantidad variable de agua.

Se sabe, de acuerdo con el estudio de Walter-Levy ⁽³⁶⁾ que el hidróxido evoluciona lentamente, a temperatura ambiente a goetita y que ésta por encima de los 140°C evoluciona a hematites.

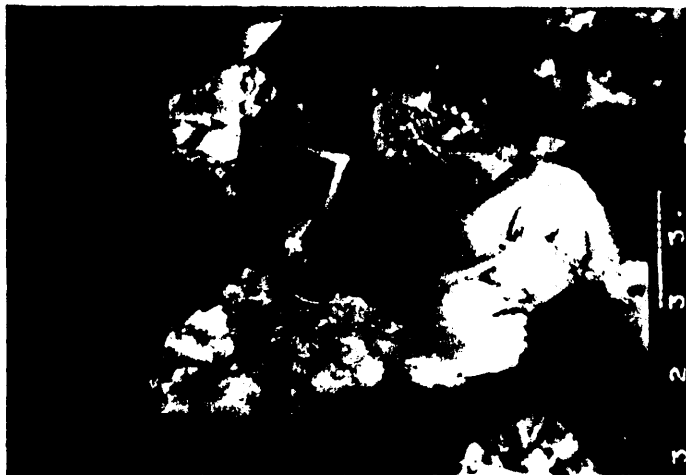
Dado que al conocer la cinética de la cristalización de la jarosita, habíamos llegado a obtener unos cristales de esta sustancia relativamente grandes (unas 22 micras) se pudo obtener un hidróxido de aproximadamente este tamaño ^{2*} lo cual daba lugar a unas magníficas características de decantabilidad y filtrabilidad.

Comparado esto con las características del producto que normalmente se obtiene por precipitación alcalina de las sales férricas, hacía pensar, en principio, que podría tratarse mas bien de una hematites o una goetita con más o menos agua embebida. Por otra parte el color del producto, de marrón o violáceo, difería también bastante del color clásico del hidróxido. (El color se vió, por los análisis granulométricos que era un efecto óptico dependiente

2*. Ver nota 2 al final del capítulo.



a) JAROSITA



b) HIDROXIDO

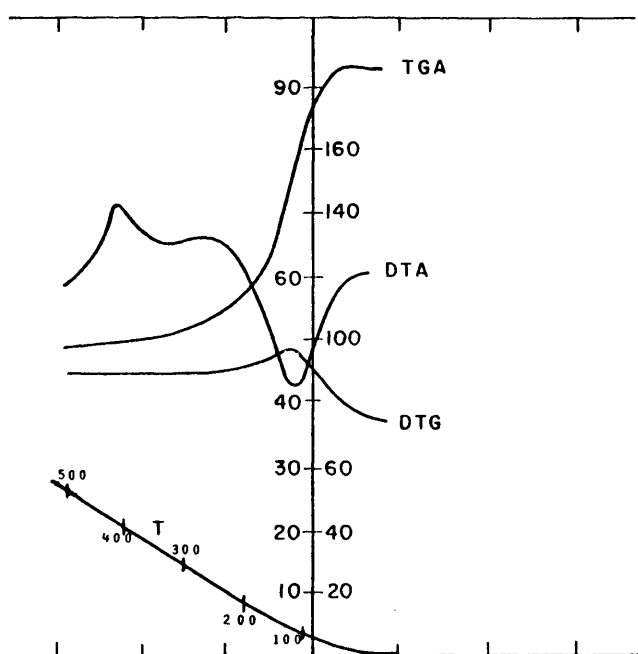
Fig. 5.10.- Fotomicrografias obtenidas con microscopio electronico de dos muestras caracteristicas de jarosita e hidróxido. (X 5000).

de la granulometría. El color violeta correspondía a productos muy finos (unas 5 micras). Todo esto parecía confirmar la hipótesis que apuntaba Kunda en su trabajo citado, de que se trataba de una hematites hidratada.

Sin embargo, como se demuestra más adelante, se trataba del verdadero hidróxido, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, obtenido por primera vez en un estado de gran pureza y del que por secado se puede obtener incluso sin agua absorbida. En efecto, cuando el producto original, extendido sobre un vidrio de reloj, se dejaba secar durante una noche, se obtenía el termograma que se muestra en la figura 5.11.a, donde la curva DTA muestra que solo hay una especie hidratada; aparte el análisis químico daba un 52,3% de Fe, valor concordante con el correspondiente a la estequiometría de la fórmula.

En la figura 5. 12.a, se da el diagrama de rayos X, que como se aprecia, corresponde a una especie amorfa.

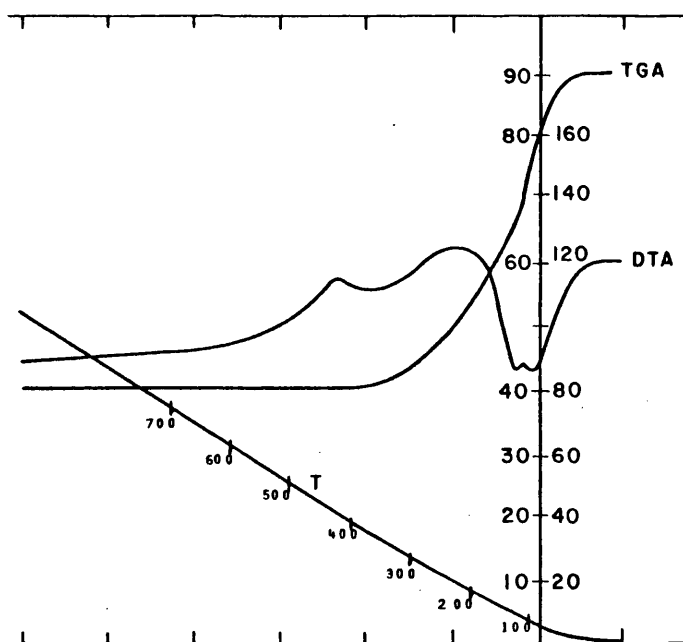
Sin embargo, cuando esta precipitación se hacía a más alta temperatura o se desecaba en estufa a 120°C ., en el producto obtenido, tenía lugar una evolución relativamente rápida hacia una especie cristalina. Así, el termograma, figura 5.11.b, mostraba en la curva DTA dos picos indicativos de que el agua estaba ahora en dos especies distintas y por otra parte el diagrama de rayos X, figura 5.12.b, presentaba ya unos picos algunos de los cuales correspondía al $\gamma\text{-FeOOH}$, pero que, en su totalidad era imposible asignar a ninguna de las especies tabuladas en el Hanawalt^(37). Cuando la muestra se deseco a 120°C ., durante 12 horas, el diagrama de rayos X, fig. 5.12.c, presentaba ya una serie de líneas atribuibles a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Peso = 175,4 mgs. ; Atmosfera = aire

Sensibilidad DTA = 100 μ V
 TGA = 100 mgs
 DTG = 1/10 mgs/minuto

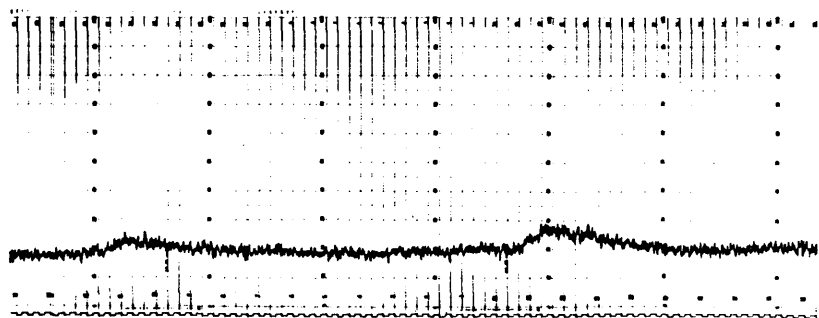
Fig. - 5.11. a. Termograma del oxido hidratado,
 desecado con Cl_2Ca .



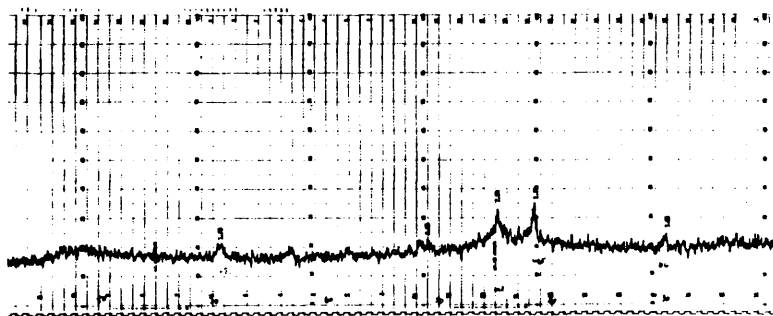
Peso = 195,2 mgs. , Atmosfera = aire

Sensibilidad DTA = 100 μ V
 TGA = 100 mgs
 DTG = 1/10 mgs/minuto

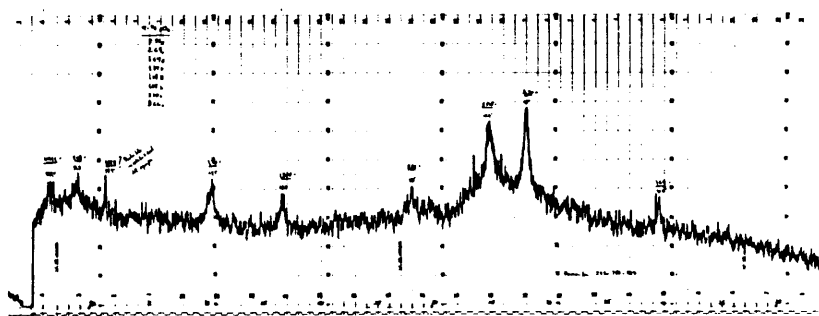
Fig.- 5.11. b. Termograma del oxido hidratado,
 obtenido a 90°C



a) Obtenido a 60°C ., secado a temp. ambiente



b) Obtenido a 95°C ., secado a tem. ambiente.



c) Obtenido a 95°C ., secado a 120°C .

Figura 5.12.- Diagramas de rayos X de las muestras de hidróxido de hierro (III).

Aunque los datos, hasta ahora expuestos, parecen indicar que el producto obtenido era el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, solo que en forma no gelatinosa, procedía una última comprobación comparando su producto de solubilidad con el que se da en la bibliografía.

Repitiendo las medidas del producto de solubilidad, tal como lo realizan Evans y Prior sobre el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gelatinoso⁽³⁸⁾ obtenemos, igual que estos investigadores, un pseudoproducto de solubilidad de $\log P_s = -35,58$.

Puesto que la bibliografía se da el verdadero producto de solubilidad del hidróxido⁽²⁴⁾ se preparó un estudio teórico para calcular la solubilidad de este compuesto en soluciones de ácido sulfúrico de concentración variable y comparar esta curva con la obtenida experimentalmente.

Para ello, además del producto de solubilidad antes indicado, cuyo valor es:

$$\log P_s = -38,8 \pm 0,2$$

se utilizaron las constantes de estabilidad de los complejos, a 25 °C, que se dan a continuación:

Complejo	log K
FeOH^{2+}	$11,81 \pm 0,03$
$\text{Fe}(\text{OH})_2^-$	22,3
FeSO_4^+	$4,040 \pm 0,1$
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	5,38
SO_4H^-	$1,99 \pm 0,01$

Así mismo, para corregir el efecto salino, se tuvo en cuenta

el factor de actividad de cada especie, f_i , mediante la fórmula de Debey-Hückel modificada⁽³⁹⁾:

$$\log f_i = \frac{-0,51 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 3,29 \cdot 10^7 r_i \sqrt{I}} + 0,02 \cdot I$$

donde z_i es la carga del ión y r_i es la distancia de máxima aproximación que se toma, bien del trabajo de Kielland⁽²⁵⁾ o se estima a partir de otro ión de carga y dimensión semejante. En la tabla 5.1 se muestran estos valores para las especies consideradas.

TABLA 5.1

Ión	z_i^2	$r_i \cdot 10^{-8}$
H ⁺	1	9,0
SO ₄ ²⁻	4	4,0
Fe ³⁺	9	9,0
FeOH ²⁺	4	4,5
Fe(OH) ₂ ⁻	1	3,0
FeSO ₄ ⁺	1	3,0
Fe(SO ₄) ₂ ⁻	1	4,0
SO ₄ H ⁻	1	4,5

Con estos datos y mediante un programa de ordenador descrito por Cuadra y Limpo⁽⁴⁰⁾ para un problema semejante, se ha determinado la curva teórica de solubilidad del hidróxido:

$$Fe_t = f(pH)$$

que se muestra en la figura 5.13, en la que a su vez se marcan con círculos los puntos experimentales determinados.

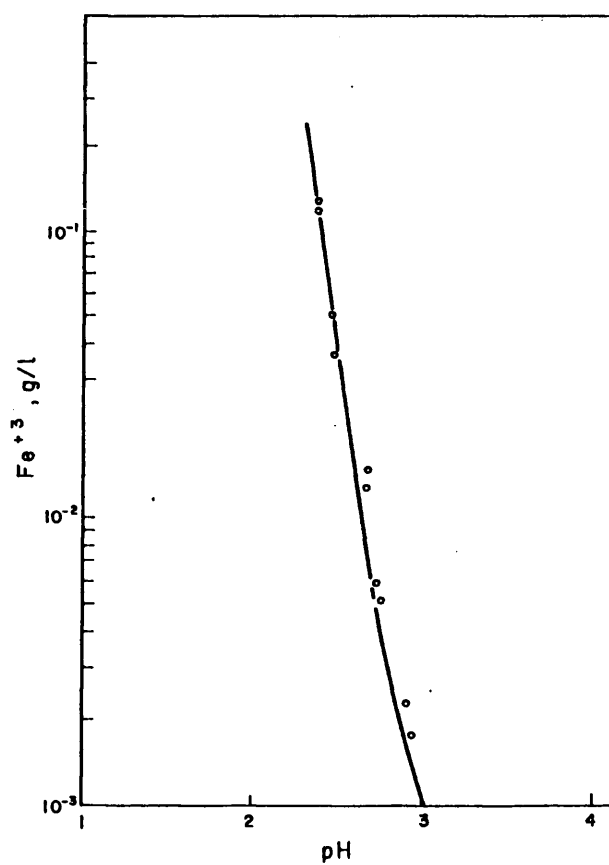


Fig.- 5.13. Curva de solubilidad del hidroxido ferrico en medio sulfúrico (línea llena) y puntos determinados experimentalmente.

La técnica experimental empleada para la determinación consistía en añadir pequeñas cantidades de hidróxido recientemente obtenido a un reactor que contenía agua destilada, convenientemente agitada y termostatzada a 25°C. En este reactor, se introducían el electrodo y el control de temperatura de un pH-metro digital (Beckman, mod. 3550). Cuando el pH estaba estabilizado se añadan cantidades determinadas y variables de solución al 25% de ácido sulfúrico con lo que el pH bajaba primero a un valor mínimo, subiendo como consecuencia de su neutralización por el hidróxido hasta un valor en el que se estabilizaba durante diez a quince minutos, empezando luego a bajar lentamente. En el momento en que se llegaba a la estabilización la solución se filtraba rápidamente por una placa filtrante de vidrio (se había comprobado que la utilización de papel de filtro era causa de error) y se analizaba hierro, representándose este frente al pH que había alcanzado la solución.

La bajada de pH que tenía lugar en la suspensión, se atribuía a la precipitación de jarosita de hidronio sobre el hidróxido no disuelto.

La coincidencia observada entre los valores previstos y los experimentales confirmaban que químicamente el producto obtenido era análogo al hidróxido gelatinoso.

NOTAS AL CAPITULO V

- 1) En la reacción 5.3 se han puesto, como productos de reacción, $\text{SO}_4\text{H}\text{NH}_4 + \text{NH}_3$ en lugar de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$.

Los experimentos descritos en 5.3 demuestran que, efectivamente un 50% del amonio, es recuperable por borboteo sobre ácido. Según los trabajos de diversos autores⁽⁴¹⁾, el sulfato amónico empieza su descomposición en $\text{SO}_4\text{H}\text{NH}_4$ y NH_3 por encima de los 357 °C., pasando, de acuerdo con Jänecke⁽⁴²⁾, a estado de vapor el $\text{SO}_4\text{H}\text{NH}_4$ a unos 490°C.

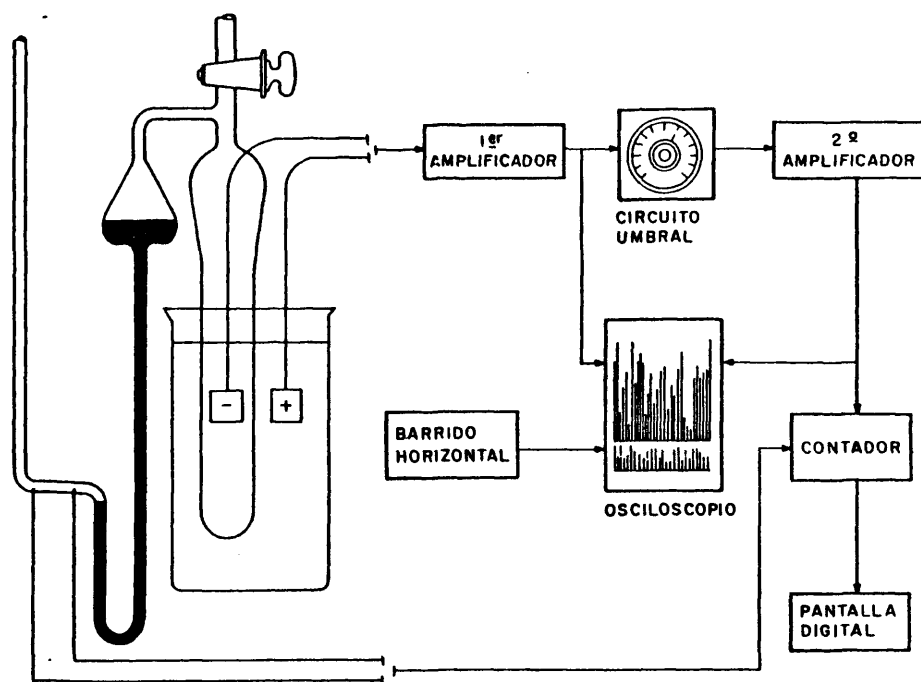
- 2) La determinación del tamaño de las partículas se hizo mediante un contador COULTER, modelo D-INDUSTRIAL, cuya técnica operatoria, se describe a continuación:

El Contador Coulter determina el número y tamaño de las partículas suspendidas en un líquido eléctricamente conductor. Esto se consigue, haciendo fluir el líquido a través de un pequeño orificio en un tubo calibrado, que tiene dos electrodos, uno en el interior y el otro en el exterior, (en contacto con el líquido conductor). Ver esquema adjunto.

Cuando una partícula pasa a través del orificio, cambia la resistencia entre los electrodos, esto produce un impulso de voltaje de corta duración, que tiene una magnitud proporcional al tamaño de la partícula. La serie de impulsos es eléctricamente graduada y contada.

Cuando se abre la llave de control externo, la bomba de vacío hace fluir el líquido a través de pequeño orificio desde el vaso al interior del tubo calibrado y desequilibra el mercurio del sifón. Cerrando la llave se aísla el sistema del vacío exterior y entonces la acción del mercurio del sifón hace fluir la muestra. El movimiento de la columna de mercurio contacta eléctricamente el principio y final del ensayo. Los ensayos son de 0,5 ml. suministrando un volumen constante de muestra para todas las cuentas.

13660



Esquema del Contador Coulter

Los impulsos de voltaje son amplificados y alimentan a un circuito de umbral que tiene el nivel ajustable. Si el nivel es alcanzado o excede a los impulsos, este es contado.

Tomando una serie de cuentas en niveles de umbral seleccionado, los datos se obtienen directamente trazando la curva de frecuencia acumulada contra el tamaño de partícula. La integración de toda o parte de la curva resultante nos da una medida de la partícula contenida en el líquido.

La altura de los impulsos de voltaje y las respuestas del instrumento son esencialmente proporcionales al volumen de la partícula y a la resistencia del líquido.

La resistividad de la partícula tiene muy poco efecto sobre la respuesta, a menos que la resistividad del líquido sea nula.

Tanto el líquido como las partículas deben ser buenos conductores, para que un simple cambio de polaridad la señalen las respuestas del instrumento.

Las cargas coloidales sobre las partículas tienen efectos negativos sobre las cuentas. El principio no permite un significativo discernimiento de las partículas arrastradas y los resultados son expresados en equivalentes esféricos.

Esto prueba ser válido, cuando un número suficientemente alto de partículas son contadas para asegurar un promedio de orientación de las partículas que atravesaron el orificio.

A continuación, se da la tabla de resultados, realizada con un ordenador COMPUCORP 425 CIENTIFIC, que nos proporciona diámetro medio, % de cada fracción, número total de partículas, etc., de las muestras empleadas.

C O U L T E R M O D E L O D I N D U S T R I A L

Técnica completa

Muestra: JAROSITA.....Fuente:.....Electrolito: ISOTON.....Dispersante:.....Fecha: 2.7.3.7.1979
 Diámetro de apertura: 70um 0.5ml Factor calibración k= 9.76 Fecha de calibrado:.....Operador:.....
 Resistencia de apertura:.....Factor de coincidencia, P= 0.00

t	I	A	n'	n'	n'	n'	n'	n'	B	n n' + n'' - B	V	d	Δn	V	An.V	suma	t.p.c
20	0.2500	8	8	7	11	8	0	0	0	8	40.00	33.3	8	60.00	520	520	4.4 0.569
20	0.2500	4	89	91	95	98	0	0	0	38	20.00	26.4	79	30.00	2390	2910	24.6 0.168
20	0.0660	8	270	275	276	273	0	0	0	273	10.56	21.4	185	15.28	2831	5741	48.6 -0.163
20	0.0330	8	487	500	535	507	0	0	0	507	5.28	16.9	233	7.92	1850	7592	64.3 -0.409
15	0.0330	8	552	537	531	540	0	0	0	540	3.96	15.4	32	4.62	150	7743	65.6 -0.432
20	0.0093	8	847	821	876	848	0	0	0	848	1.48	11.1	308	2.72	838	8582	72.7 -0.571
20	0.0093	4	1704	1973	1526	1734	0	0	0	1734	0.74	8.8	886	1.11	989	9571	81.0 -0.781
20	0.0170	1	3341	3625	3626	3530	0	0	0	3530	0.34	6.8	1706	0.54	973	10545	89.3 -1.091
20	0.0053	1	8090	9067	8013	8056	0	0	0	9056	0.10	4.6	4526	0.22	1009	11554	97.9 -1.926
10	0.0033	1	10709	10671	10761	10713	0	0	0	10713	0.03	3.1	2657	0.06	184	11739	99.4 -2.613

Ajuste por mínimos cuadrados:

$\frac{n}{d}$ 2.1651 21.8153

CAPITULO VI

EL $\text{Fe}(\text{OH})_3$ COMO NEUTRALIZANTE

INTRODUCCION

En los experimentos efectuados al objeto de determinar la curva $[\text{Fe}^{3+}] = f(\text{pH})$, se observó, la enorme reactividad del hidroxido obtenido, en vista de lo cual se pensó en la posibilidad de que, reciclando parte del hidroxido, emplearlo como neutralizante en el transcurso de la precipitación de jarosita, sustituyendo el metodo tradicional de utilizar oxido de zinc de forma discontinua, con la ventaja de hacer la precipitación a pH practicamente constante.

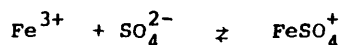
El hidroxido formado por esta via, es perfectamente decantable y filtrable, a diferencia del producto gelatinoso que se obtiene por via de precipitación directa.

Por otra parte, el sulfato amónico, que se obtiene como subproducto, queda aislado del sulfato de cinc, que acompaña al ión férrico y es por tanto, más facil su recuperación, tema en el que no entramos por tratarse de un aspecto puramente tecnologico.

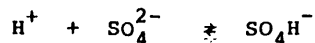
Se estudia la cinética y mecanismo de esta precipitación en sus dos aspectos: Disolución, propiamente dicha, del hidróxido y Precipitación de jarosita, a pH constante.

6.1.- CINÉTICA DE DISOLUCION DEL HIDROXIDO

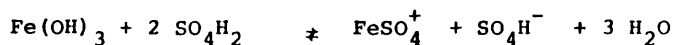
Teniendo en cuenta que los equilibrios:



y



están muy desplazados hacia la derecha, la ecuación de disolución del hidróxido es:



según la cual, a una concentración de ácido de 5 g/l la corresponde una solubilización máxima de hierro de 1,4 g/l.

En la figura 6.1. se muestra un ensayo, tomando 12 g/l de hidróxido férrico que se lixivia con una concentración de ácido inicial de 5 g/l, comprobándose, como puede apreciarse, que la curva tiende al valor asintótico anteriormente indicado.

Para estudiar la cinética de esta reacción y tener en cualquier caso, exceso de hidróxido, se realizaron todas las experiencias con 15/l de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, equivalente a 7,7 g/l de ión férrico. Se ensayaron entonces concentraciones de ácido sulfúrico de 5,10 y 25 g/l y temperaturas de 20,30 y 50 C°. El escoger esta temperatura se debe a la gran velocidad de disolución del hidróxido. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.2.

En la figura 6.3, se representan los tramos iniciales de estas curvas a mayor escala, que corresponden a la parte

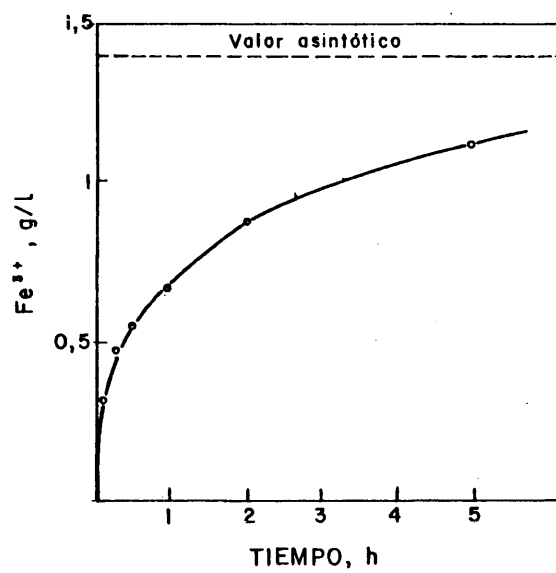


Fig.- 6.1. Curva de disolución del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en ácido sulfúrico de 5 g/l a 20°C

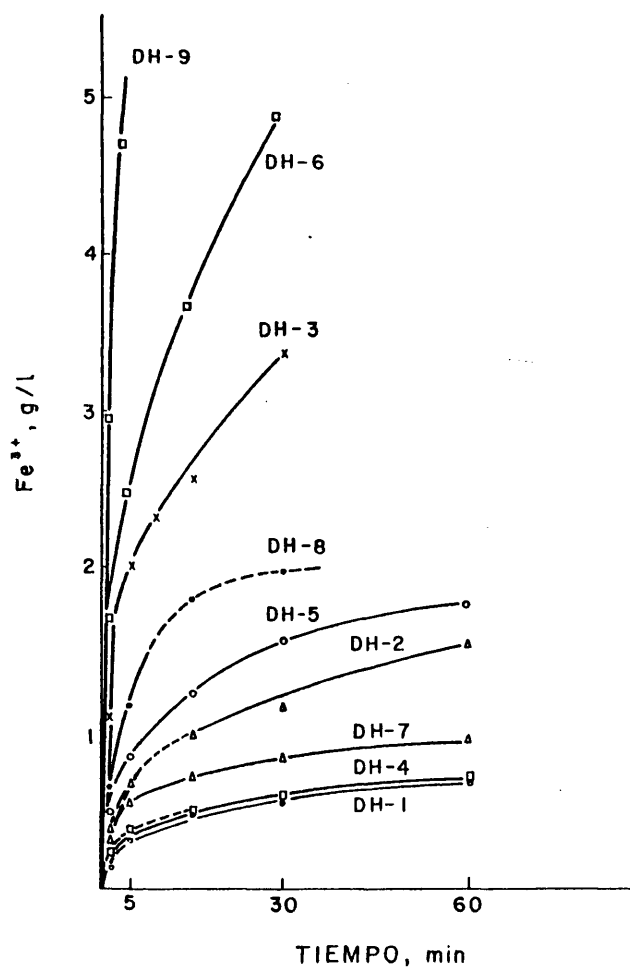


Fig. - 6.2. Curvas de disolución del $Fe(OH)_3$, en diferentes concentraciones de ácido sulfúrico a varias temperaturas.

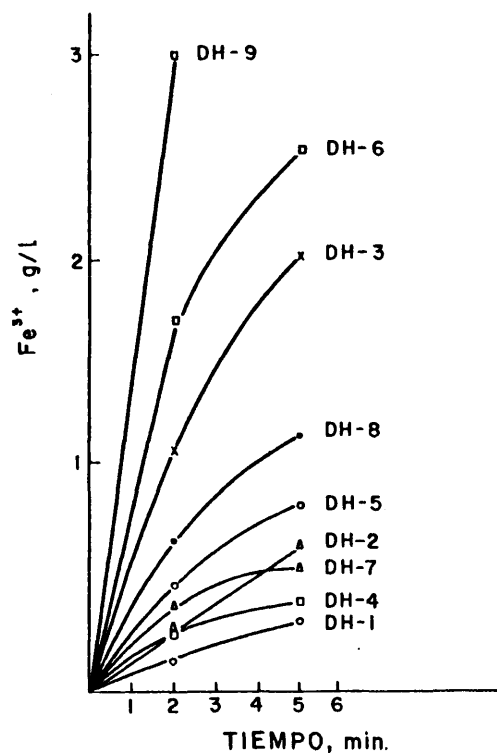


Fig.- 6.3. Detalle inferior izquierda de la fig.- 6.2.

casi rectilínea de las gráficas, interpretándose la curvatura como consecuencia del consumo de ácido, en el transcurso de la reacción.

Representando en escala logarítmica la pendiente inicial de estas curvas, deducidas a partir de la figura 6.3, se obtiene la figura 6.4, en la que se observan tres rectas de pendiente aproximadamente la unidad. Sin embargo, utilizando la correlación entre pH y concentración de ácido sulfúrico, que se muestra en la figura 6.5, para 20°C., al representar (figura 6.6), la velocidad de reacción a esta temperatura frente a pH, se obtiene una recta de pendiente 1.

Representado ahora, para $\text{pH} = 1$, la velocidad de reacción en función de la temperatura, se obtiene una energía de activación de 9,5 Kcal/mol, que demuestra, se trata de un proceso de tipo químico y no difusional, como puede verse en la fig. 6.7.

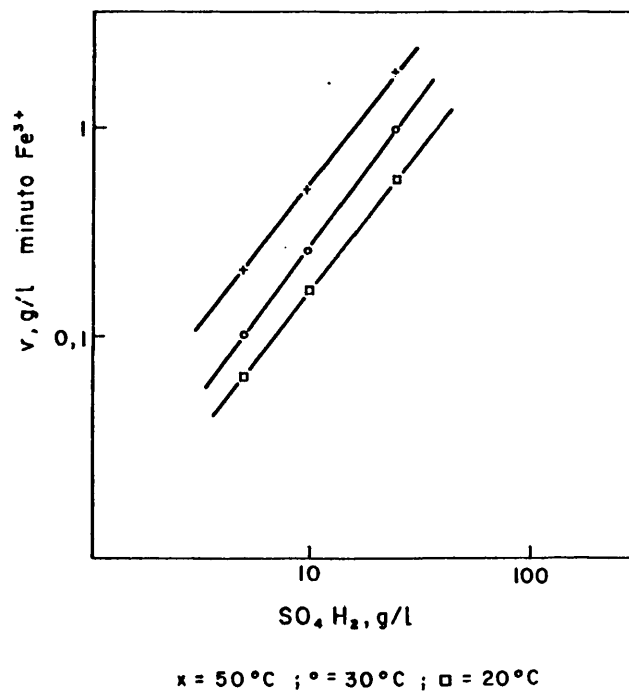


Fig. - 6.4. Velocidad de disolución del hidróxido de hierro en función de la concentración inicial de SO_4H_2 a varias temperaturas.

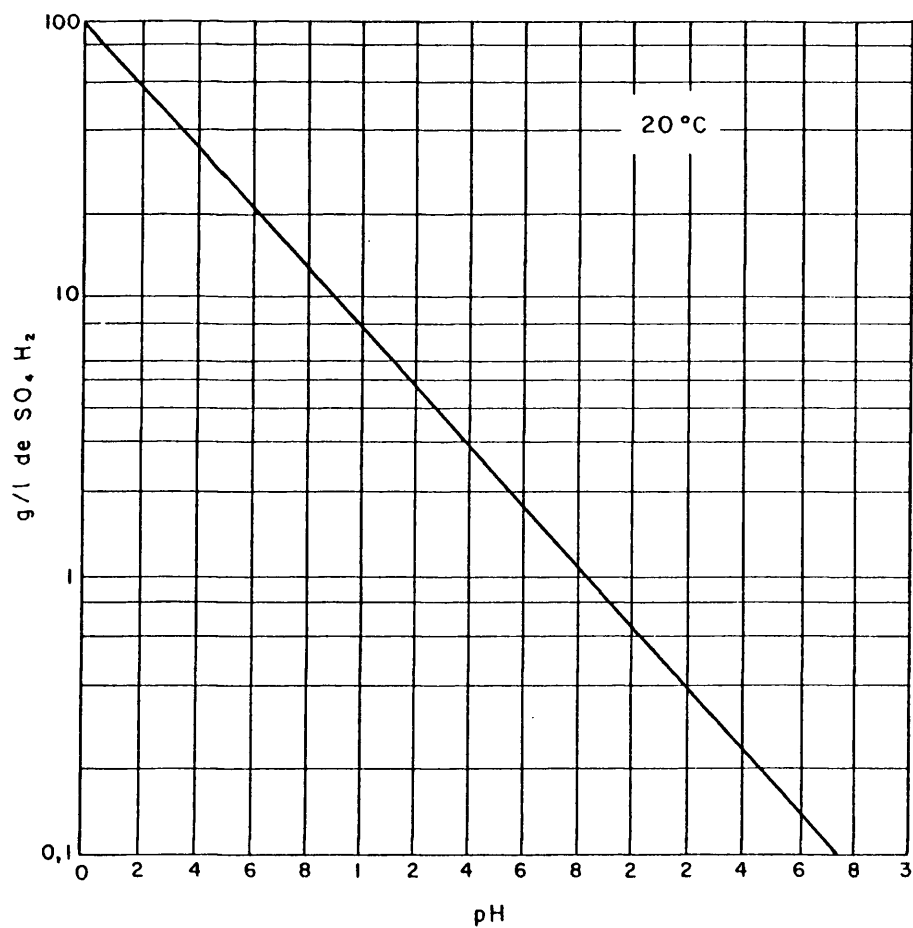


Fig.-6.5 . pH de soluciones en ácido sulfúrico a 20°C .

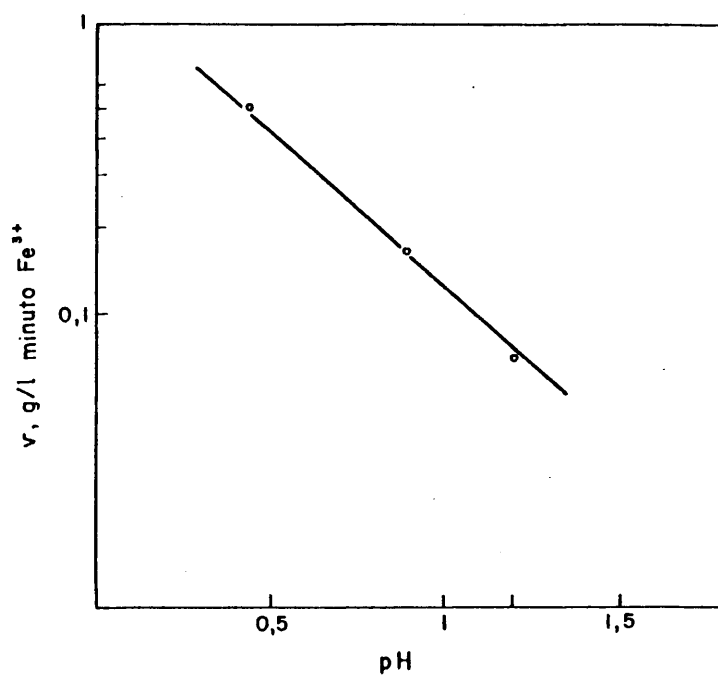


Fig.- 6.6. Velocidad de disolución del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en SO_4H_2 a 20°C en función del pH.

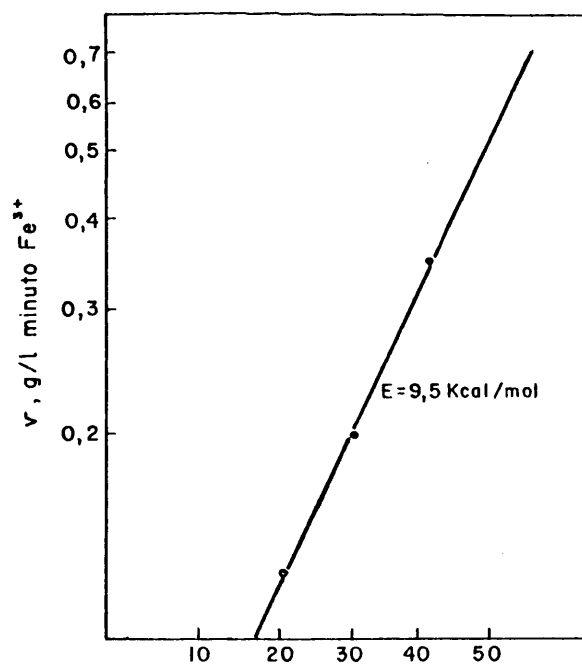
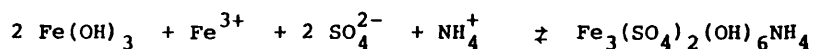


Fig.- 6.7. Influencia de la temperatura en la velocidad de disolución del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ en SO_4H_2 a $\text{pH} = 1$

6.2 EL HIDROXIDO COMO NEUTRALIZANTE

Frente a la lentitud del proceso de precipitación de jarosita, se ha expuesto en el apartado anterior, como el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ alcanza de una manera practicamente instantanea, el pH de disolución, constituyendo por tanto, un excelente tampon para mantener practicamente constante el pH, durante la precipitación de la jarosita.

En la figura 6.7 se muestran las curvas de precipitación de jarosita realizadas con una siembra de 2,5 g/l de una jarosita de superficie especifica $350 \text{ m}^2/\text{Kg}^{1*}$, con distintas adiciones de hidróxido, de acuerdo con la estequiometria de la reacción:



Como se aprecia en esta figura, la velocidad de precipitación aumenta con la cantidad de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ añadido.

En la figura 6.8 se representa este mismo tipo de curva para una mayor cantidad inicial de ión ferrico.

En las figuras 6.9 y 6.10 se ha representado a escala logaritmica la velocidad de precipitación de hierro férrico, obtenidas a partir de las figuras 6.7 y 6.8.

En la figura 6.9 se observa que cuando no hay $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se cumple la ecuación 4.1 del capítulo IV.

$$-\frac{dM}{dt} = K.M^3$$

^{1*} Ver nota 1 al final del capítulo.

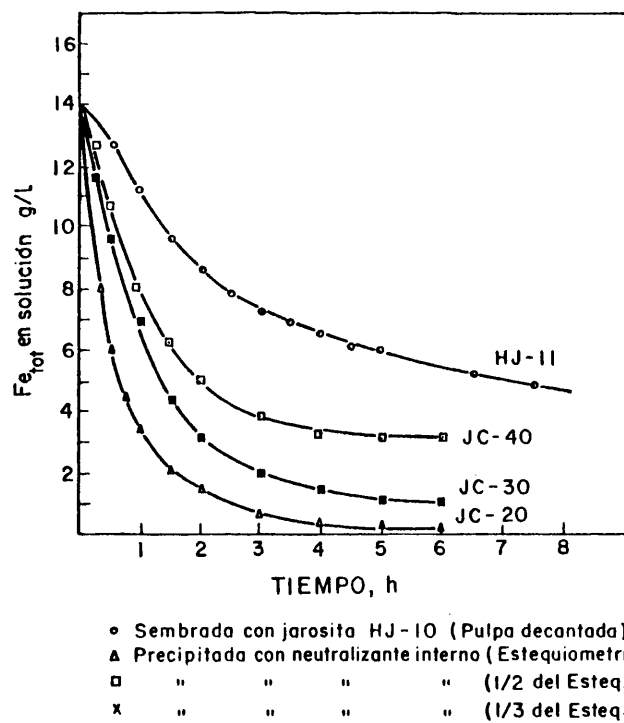
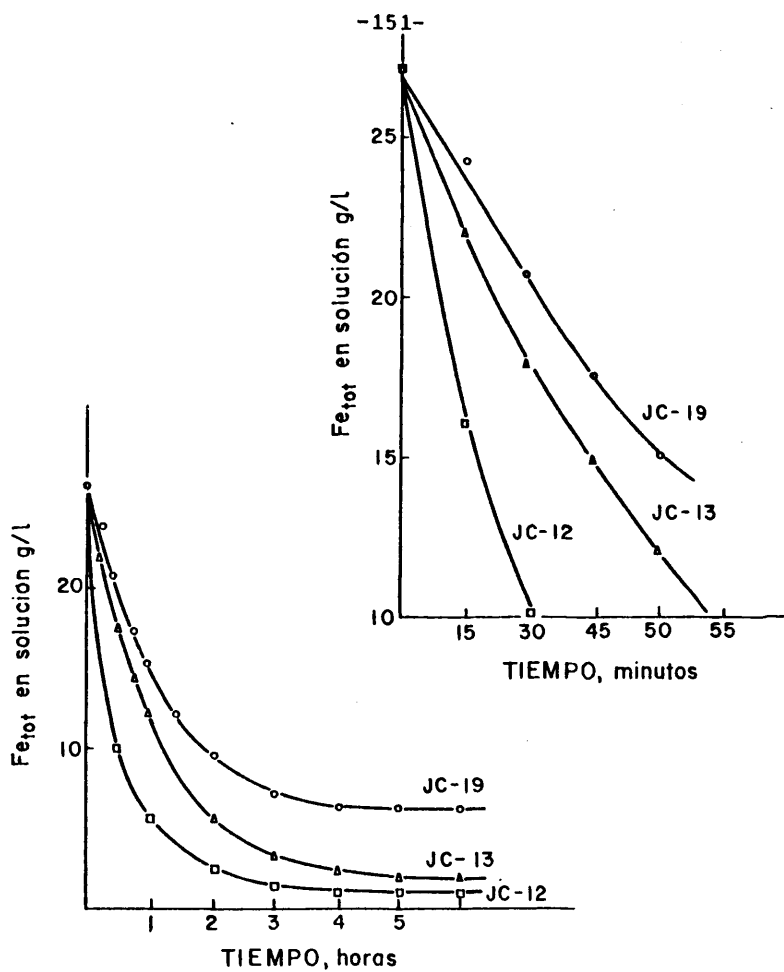


Fig.- 6.8. Curva comparativa de la precipitación de jarosita realizada con siembra previa y con $Fe(OH)_3$ a $95^\circ C$.



• = Con oxido - 1/3 Esteq ; Δ = Con oxido - 1/2 Esteq
 □ = Con oxido Esteq
 T = 95 ° C

Fig.- 6.9. Curva de la precipitación del Fe³⁺ como jarosita con adición de Fe (OH)₃

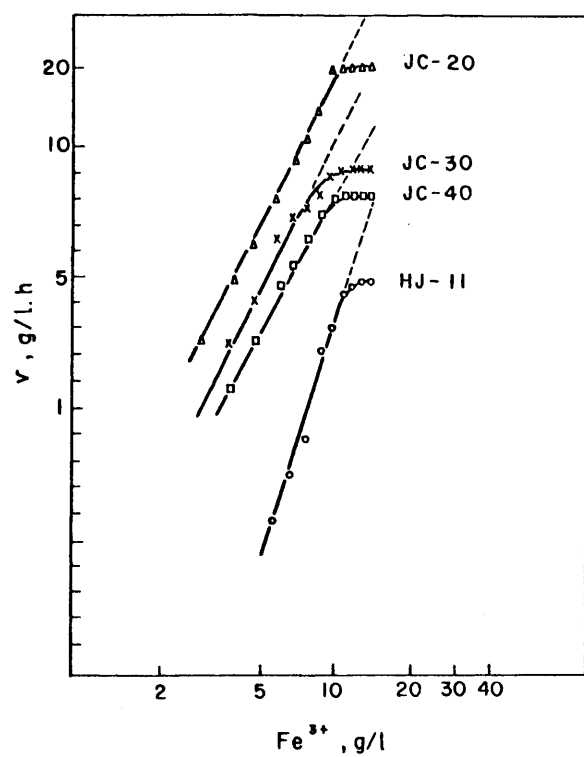


Fig.- 6. 10. Curvas de velocidad de precipitación deducidos de la fig. 6. 8

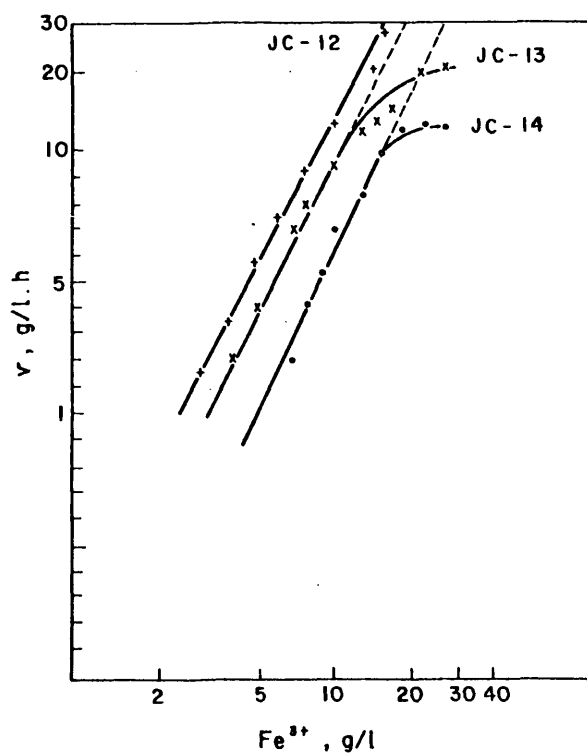


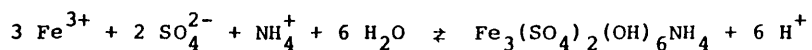
Fig.- 6.11. Curvas de velocidad de precipitación deducidas de la fig. 6.9.

mientras que cuando hay hidróxido, se tiene:

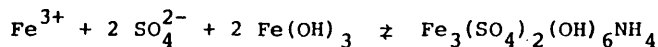
$$-\frac{dM}{dt} = K.M^2$$

Esta variación de la velocidad de reacción proporcional a M^2 puede explicarse de acuerdo con la hipótesis expuesta en el epígrafe 4.6, y en cierto modo el hecho de que la hipótesis sea válida al variar los parámetros de la reacción sirve para su confirmación.

En efecto, mientras que la precipitación de la jarosita, estudiada en el Capítulo IV, tenía lugar según la ecuación:



que puede interpretarse como que se forma un mol de ácido sulfúrico por cada mol de hierro que precipita, utilizando $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se tiene:



que no da lugar a producción alguna de ácido.

De acuerdo con esto, la ecuación (3.8) debe modificarse escribiéndose:

$$\text{H}^+ = 0,076 \left(A_0 + \frac{1}{2} \Sigma x.m \right)$$

ya que, debe desaparecer el término $M_0 - M$ correspondiente a la generación de ácido.

Esto se traduce, a su vez, en que el programa de computadora de la nota 3 del Capítulo III debe modificarse, adaptándolo

a la nueva fórmula^{2*}.

Con este nuevo programa se han calculado los valores de las especies iónicas en solución, para este caso, tabla 6.1, y que representados gráficamente, figura 6.11, muestran que el complejo $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ varía ahora proporcionalmente a M^2 en lugar de proporcionalmente a M^3 , como se mostraba en la figura 3.2.

^{2*} Ver nota 2 al final del capítulo.

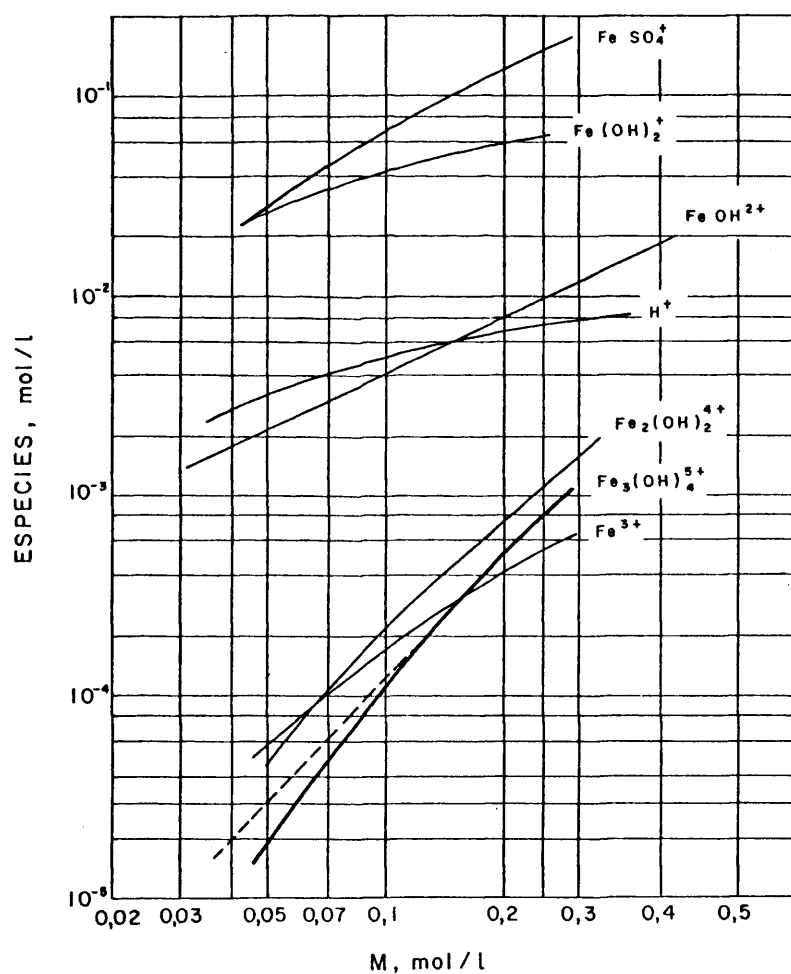


Fig.- 6.12. Variación de las diferentes especies iónicas en solución a distintas concentraciones de hierro total.

TABLA 6.1

VARIACION DE LOS COMPLEJOS DE Fe^{3+} EN LA PRECIPITACION DE
JAROSITA EMPLEANDO NEUTRALIZANTE

M	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
H^+	0,0034	0,0045	0,0053	0,0060	0,0065
Fe^{3+}	6×10^{-5}	0,0001	0,0003	0,0004	0,0005
FeOH^{2+}	0,0021	0,0042	0,0060	0,0077	0,0092
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	0,0271	0,0403	0,0491	0,0557	0,0611
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	5×10^{-5}	0,0002	0,0004	0,0007	0,0010
$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	2×10^{-5}	0,0001	0,0003	0,0005	0,0008
FeSO_4^+	0,0206	0,0545	0,0928	0,1331	0,1746

NOTAS AL CAPITULO VI

1) CALCULO DE LA SUPERFICIE ESPECIFICA:

Mediante el contador de partículas Coulter, se puede determinar la distribución granulométrica de los precipitados de jarosita que obtenemos, que no podrían medirse por tamizado.

Un análisis de las curvas granulométricas obtenidas, demuestran que la función de distribución $F(x)$ se acomoda bastante bien a la ecuación de Rosin-Rammler:

$$F(x) = \exp \left(-(x/a)^m \right)$$

donde x es el tamaño de partícula por encima de la cual hay una fracción en peso $F(x)$, a es el tamaño estadístico medio (correspondiente a un valor de $F(a) = 0,3679$).

La función de densidad $f(x)$ viene dada por:

$$f(x) = \frac{-dF(x)}{dx}$$

y representa la fracción en peso de material cuya granulometría está comprendida entre x y $x+dx$.

El valor de $f(x)$ se obtiene derivando la ecuación de Rosin-Rammler, y resulta:

$$f(x) = \frac{m}{a} x^{m-1} \exp \left(-(x/a)^m \right)$$

Si denominamos p a la densidad del producto, el número de partículas N_x de granulometría comprendida entre x y $x+dx$, vendrá dado por:

$$N_x = \frac{6 f(x)}{\rho x^3 \pi}$$

que multiplicando por πx^2 nos da la superficie de esta fracción granulométrica:

$$S_x = \frac{6 f(x)}{\rho x}$$

La superficie específica S, vendrá dada por:

$$S = \frac{6}{\rho} \int_0^{\infty} \frac{f(x)}{x} dx$$

y sustituyendo valores:

$$S = \frac{6}{\rho a^m} \int_0^{\infty} x^{m-2} e^{-(x/a)^m} dx$$

Haciendo cambio de variables:

$$t = (x/a)^m$$

$$n = 1 - 1/m$$

la expresión anterior se transforma en:

$$S = \frac{6}{\rho a} \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt = \frac{6 \Gamma(n)}{\rho a}$$

Donde $\Gamma(n)$ es la denominada función gamma, que se encuentra tabulada en los manuales.

Para valores de n comprendidos entre 0 y 1, se utiliza la fórmula:

$$\Gamma(n) = \frac{\Gamma(n+1)}{n}$$

que exige que $n \neq 0$, y para valores de n superiores a 2:

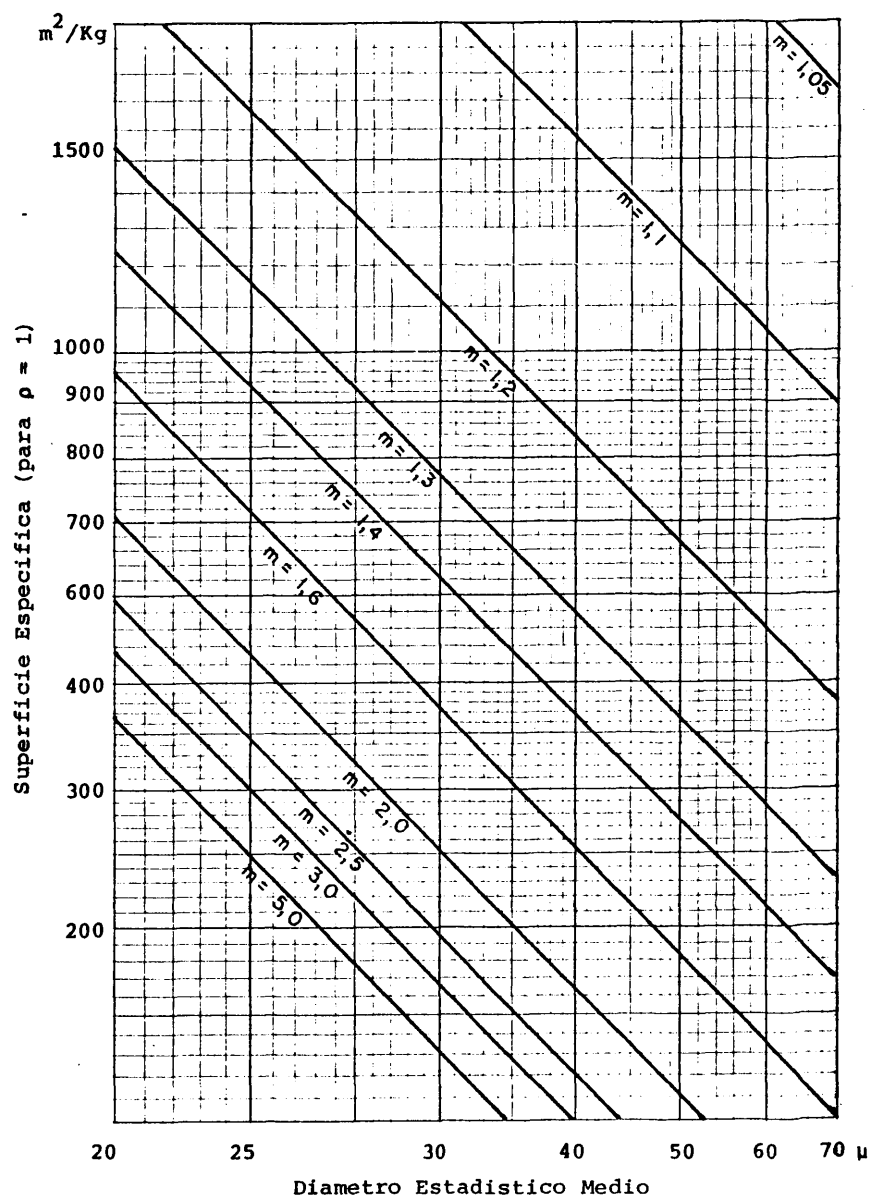
$$\Gamma(n) = (n-1) \Gamma(n-1)$$

n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$	n	$\Gamma(n)$
1,00	1,00000	1,25	0,90540	1,50	0,88623	1,75	0,91906
01	0,99133	26	0,90440	51	0,88659	76	0,92137
02	0,98894	27	0,90230	52	0,88704	77	0,92376
03	0,98355	28	0,90072	53	0,88757	78	0,92623
04	0,97844	29	0,89904	54	0,88818	79	0,92877
1,05	0,97350	1,30	0,89747	1,55	0,88887	1,80	0,93138
06	0,96874	31	0,89600	56	0,88964	81	0,93408
07	0,96415	32	0,89464	57	0,89049	82	0,93685
08	0,95973	33	0,89338	58	0,89142	83	0,93969
09	0,95546	34	0,89222	59	0,89243	84	0,94261
1,10	0,95135	1,35	0,89115	1,60	0,89352	1,85	0,94561
11	0,94740	36	0,89018	61	0,89468	86	0,94869
12	0,94359	37	0,88931	62	0,89592	87	0,95184
13	0,93993	38	0,88851	63	0,89724	88	0,95507
14	0,93642	39	0,88785	64	0,89864	89	0,95838
1,15	0,93301	1,40	0,88726	1,65	0,90012	1,90	0,96177
16	0,92980	41	0,88676	66	0,90167	91	0,96523
17	0,92670	42	0,88636	67	0,90330	92	0,96877
18	0,92373	43	0,88604	68	0,90500	93	0,97240
19	0,92089	44	0,88581	69	0,90678	94	0,97610
1,20	0,91817	1,45	0,88566	1,70	0,90864	1,95	0,97988
21	0,91558	46	0,88560	71	0,91057	96	0,98374
22	0,91311	47	0,88563	72	0,91258	97	0,98769
23	0,91075	48	0,88575	73	0,91467	98	0,99171
24	0,90852	49	0,88595	74	0,91683	99	0,99581
1,25	0,90640	1,50	0,88623	1,75	0,91906	2,00	1,00000

Cuando $n < 0$, la integral no puede extenderse entre 0 e ∞ , teniéndose que fijar unos límites prácticos, que pueden ser 0,1 μ y 10 \AA , procediéndose a realizar la integral por métodos aproximados.

Como la densidad de los sólidos suele darse en g/cc y la granulometría en micras, para obtener S en m^2/Kg , la expresión que da S hay que multiplicarla por 10^3 . De esta forma se ha calculado la gráfica adjunta para un valor de $\rho = 1$.

Puesto que los valores obtenidos han sido, supuesta la superficie esférica, hay que introducir un valor correctivo mayor que la unidad (tomaremos 1,8).



Nota: Se divide la Superficie Especifica por la densidad relativa al agua del producto.

- 2) El programa de calculo de la nota 3 del Capitulo III
se modifica de la siguiente forma:

<u>ORIGINAL</u>			<u>NUEVO</u>		
0150	121	↑	0150	121	↑
1	000	0	1	000	0
2	000	0	2	000	0
3	021	+	3	377	
4	121	↑	4	377	
5	000	0	5	377	
6	001	/	6	377	
7	022	-	7	377	
8	111	↑	8	377	
9	002	2	9	377	

CONCLUSIONES

La presencia de hierro en los minerales de cinc, dá lugar, en las condiciones tecnologicas actuales de la tos tación, a la formación de ferríto de cinc. El aprovecha- miento del cinc combinado, exige la solubilización del hierro, cuya eliminación más favorable, entre las diver- sas soluciones propuestas, es como jarosita amónica.

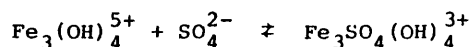
El precipitado de jarosita, que se obtiene en los pro cesos de beneficio de cinc por vía hidrometalúrgica, re- tiene una serie de productos valiosos, y su eliminación crea problemas de contaminación del ambiente.

Del estudio experimental expuesto en esta Memoria se ha llegado a las siguientes conclusiones:

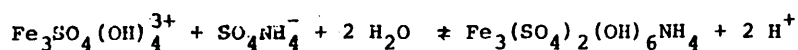
- 1.- Es posible un aprovechamiento integral de la jarosita, recuperando los metales no férreos contenidos mediante su redisolución en SO_4H_2 y atmosfera reductora y preci- pitación selectiva de los valores metálicos, incluido el hierro como goetita.
- 2.- El estudio de la recuperación de los componentes de la ja- rosita, ha demostrado que ésta recuperación puede sim- plificarse, si se lleva a cabo la precipitación de la ja- rosita de partida, posteriormente a una mejor separación

solido-líquido en la línea del cinc, que eliminaría el Pb y el SiO_2 .

- 3.- Por extracción con disolventes es posible recuperar, con buenos resultados, los componentes metálicos minoritarios, en especial el indio.
- 4.- Del estudio de las especies iónicas, que el hierro(III) forma en solución de sulfatos, se ha visto, que el ión complejo $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, es el responsable de la cinética de precipitación de la jarosita.
- 5.- La influencia de la acidez que se produce en la reacción es muy importante porque hace que disminuya fuertemente la concentración del ión $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ pero no tiene una influencia directa sobre la velocidad de reacción.
- 6.- Puesto que, prácticamente, la concentración de sulfatos en la solución puede considerarse constante debido a la cantidad relativamente grande de sulfato de cinc existente como electrolito mayoritario, puede admitirse que la velocidad de reacción es proporcional a la concentración del complejo $\text{Fe}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4^{3+}$ formado según la ecuación de equilibrio



y como por otra parte la velocidad de reacción es proporcional a la concentración de NH_4^+ que a su vez lo es a la del ión complejo SO_4NH_4^- , el proceso controlante vendría dado por la reacción



- 7.- La jarosita se descompone en medio amoniacal formando hidróxido ferrico, no gelatinoso, por medio de una reacción solido-solido en la que se pasa de un producto cristalino(la jarosita), a uno amorfo(el hidróxido), manteniendo la forma del grano y dando lugar a este hidróxido perfectamente decantable y filtrable.
- 8.- El hidróxido de hierro obtenido, cuya pureza depende de la de la jarosita original, tiene todas las propiedades químicas del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que se da en la bibliografía, pero supera a este en sus propiedades físicas, ya que se trata de un producto no gelatinoso que no retiene fuertemente agua.
- 9.- Este hidróxido de hierro así obtenido tiene una gran reactividad química y puede utilizarse como neutralizante de la acidez en la precipitación de la jarosita sustituyendo al ZnO , que normalmente se emplea industrialmente, y que es mucho más impuro.
- 10.- La cinética de precipitación de la jarosita utilizando el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como neutralizante interno, responde al mecanismo expuesto en la conclusión 5ª y demuestra que el complejo determinante de la cinética es el $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$, como se apuntaba en la conclusión 4ª.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Wagman, D. D.: "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties MSB note 270, part.4. National Bureau of Standards., Washington, 1969.
- 2.- Ingraham, T. R. and H. H. Kellogg.: " Thermodynamic properties of zinc sulfate, zinc basic sulfate, and the system Zn-S-O". Trans. Met. Soc. AIME, 227, págs. 419-425, (1963).
zinc from ferrites". U.S. Patent 3,434,798.
- 4.- Haigh, C. J. y Pickering, R. W.: "The treatment of zinc plant residue at the Risdon works of the Electrolytic Zinc Company of Australasia Limited". AIME World Symposium on Mining and metallurgy of Lead and Zinc, Vol. II, pág. 423-448 (1970).
- Steintveit, G.: "Electrolytic zinc plant and residue recovery Det Norske Zinkkompani". AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc, Vol. II, pág. 223-246, (1970).
- Wood, J. y Haigh, C. J.: " Jarosite Process Boosts Zinc Recovery in Electrolytic Plants". World Min, pág. 34-38. Sep. (1972).
- 5.- Haigh, C. J.: "The hydrolysis of iron in acid solutions". Proc. Austr. Min. Met. pág 49-56, SEP. (1967).
- Posnjak, E. y Merwin, H. E.: "The System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ". J. Amer. Chem. Soc., 44, 1965-1994, (1922).

- Mc Andrew, R. T., Wang, S. S. y Brow, W. R.: "Precipitation of iron compounds from sulphuric acid leach solutions". CIM Bulletin, pág 101-110, Enero (1975).
- 6.- Andre, J. A. y Delvaux, R.J.: "Production of electrolytic zinc at the Balen Plant of S. A. Vielle-Montagne". AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc. Vol. II, págs. 178-197, (1970).
- 7.- S. Tsunoda, I. Maeshiro, M. Emi, K. Sekine: "The construction and operation of the Iijima Electrolytic Zinc Plant". TMS Paper selection, N° A 73-65, Rev., (1973).
- 8.- Steintveit, G.: Erzmetall Vol. 23 , págs. 532-539, S. (1970).
- Steintveit, G.: "Separating iron from zinc sulfate solutions". Nrske Zinkkompany, Norw. 123, 248, Cl.C.22b; Enero, (1972).
- 9.- K. Mager, : "Aspectos teóricos y económicos del tratamiento de los residuos de las plantas de cinc". Erzmetall, vol. 29, n° 5, págs. 224-229, Mayo (1976).
- 10.- S. Amer, A. Hernández y A. Luis, : "Lixiviación de Jarositas". Rev. Metal. Vol. 14, N° 6, págs. 334- 345 (1978)
- 11.- Levin, I. S. y A.A. Shalatova, : "Concentration and Separation of In, Ga, Tl, Sb and Bi by extraction with alkyl phosphoric acids". Talanta, 14, págs. 801-808, (1977).
- Levin, I. S. y otros. : "Solvent Extraction Chemistry". North Holland, pág. 243, Amsterdam (1967).
- Levin, I. S. y otros. : "Solvent Extraction Conference". ISEC 74, pág. 2.137.
- Cornea, A. y Segarceanu, T. : "Extracción de indio y estaño

- del electrolito de la refinación de plomo bruto". Rev. Chim. 23 (11); págs. 178-179, Bucarest (1972).
- Cornea, A. y Segarceanu, T.: "Extrac. Liq-liq. de indio y los metales que lo acompañan con ácido dietil-2-oxilfosforico en el disolvente". Rev. Chim. 23(11), p. 673, (1972).
- 12.- Golinski, M.: "Solvent Extraction Conference". ISEC 71, pág. 603; (1971).
- 13.- Diaz-Nogueira, E. y Regife, J.M.: Patente Española n^a 403.506, (1972).
- Diaz-Nogueira, E. y Regife, J.M.: "Proceso Zincex^(R) de recuperación de cinc". Rev. Quimica e Industria, Vol. 23, n^a 10, págs. 693-702; (1977).
- 14.- Pascal, P.: "Nouveau Traité de Chimie Minérale". Tomo XI, pág. 224.
- 15.- Agers, D.W., y otros: "A new reagent for liquid ion exchange recovery of copper". Mining Eng. 17, 12, págs. 76-80; Diciembre, (1965).
- Dement, C. and Merigold, C.R.: "LIX 64- a Progress Report on the liquid ion exchange of copper". 99th. AIME Annual Meeting, Denver, Febrero, (1970).
- 16.- Cuadra, A. y Limpo, J.L.: Patente Española n^a 456.548, (1977).
- 17.- Craigen, W.J.S. y otros: "By-product Iron, Discard or Recover". CIM Bulletin págs. 70-83; Abril, (1975).
- 18.- Steintveit, G.: "Treatment of zinc leach plant residues by from jarosite process". Adv. in Extractive Metal. and refining; Inst. Min. Met., págs. 521-528; (1972).

- Wood, J.T.: "Treatment of electrolytic zinc plant in the jarosite process". Australian Mining. págs. 23-27, Enero, (1973).
 - Swinkels, G. M. and Berezowsky.: "The Sherritt-Cominco copper process, Part. I: The Process". CIM Bulletin, pág. 105-121, Febrero, (1978).
 - Kawulka, P., Kirby, C.R. and Bolton, G.L.: "The Sherritt-Cominco copper process, Part. II: Pilot-plant operation". CIM Bulletin, Vol. 71, págs.122-130, (1978).
 - Allen, R.W., Haigh, C.J. and Hamdorf, C.J.: "Australian Patent nº 424.095. (1970).
- 19.- Nelen, I.H.: "Eliminación de impurezas de las soluciones de cinc procedentes de la lixiviación en autoclave:. Tsvet. Metal., Vol.2. págs. 27-32, Abril, (1965).
- Davey, P.T. and Scott, T.R.: Hydrometallurgy, Vol. 2, pag. 25-33, Elsevier Sc. Publ. Co., Amsterdam, (1976).
 - Mealey, M.: "Hydrometallurgy plays big role in Japan's new zinc smelter". Engeneering Mining Journal, págs. 82-84, Enero, (1973).
- 20.- Davey, P.T. and Scott, T.R.: "Formation of β -FeOOH and α -Fe₂O₃ in the goethite Process". Trans. Inst. Min. Met. págs. 83-86, (1975).
- Kunda, W. and Hitesman, R.: Can. Met. Quart.; Vol. 6; nº 1-4; págs. 118-125; (1977).
- 21.- André, J.A. and Masson, N.J.A.: "The goethite process in re-treating zinc leaching residues". (Balen Plant, Vielllle Montagne S.A., Belgium). AIME 103nd Annual Meeting, Chicago; (1973).

- 22.- Limpo, J. L., Siguín, D. y Hernández, A.: "Consideraciones termodinámicas en soluciones a altas temperaturas. Precipitación del hierro como jarosita". Rev. Metal. CENIM, Vol. 12, N° 2, págs. 81-87. Marzo, (1976).
- 23.- Limpo, J. L., Hernández, A. y otros.: "Cinética y mecanismo de la precipitación del hierro como jarosita". Rev. Metal. CENIM, Vol. 12, N° 3, págs. 123-135. Mayo, (1976).
- 24.- Smith, R. M. y Martell, A. E.: "Critical Stability Constants". Vol. 4, pág. 84, Plenum Press, New York, (1976).
- 25.- Kielland, J.: "Individual Activity Coefficients of ions in Aqueous Solutions". J. Am. Chem. Soc., Vol. 59, págs. 1675-1678, (1937).
- 26.- Brown, G. G.: "Operaciones Básicas de la Ingeniería Química", págs. 518-519. Ed. Marín, Barcelona, (1956).
- 27.- Nancollas, G. H. y Purdie, N.: "The Kinetics of crystal Growth". Quart. Rev., Vol. 18, pág. 1, (1964).
- 28.- Reddy, M. M. y Nancollas, G. H.: "Calcite crystal growth inhibition by phosphonates". Desalination. Vol. 12, págs. 61-73, (1973).
- Lin, S. T. y Nancollas, G. H.: "The crystallization of magnesium hydroxide". Desalination, Vol. 12, págs. 75-84. (1973).
- 29.- Matijevic, E. y otros.: "Counterion Complexing and sol Stability, I". J. Phys. Chem., 73(3), pág. 564-70, (1969).
- 30.- Banks, W. H., Righellato, E. C. y Davies, C. W.: "The extent of dissociation of salts in water. Part. III". Trans. Faraday Soc., Vol. 27, págs. 621-627, (1931).

- 31.- Nývlt, J.: "Industrial Crystallization from solutions".
Pág. 64, Butter Worths, Londres, (1971).
- 32.- Rastas, J., Fugleberg, S. y Huggare, T-L.: "Treatment
of iron residues in the electrolytic zinc process".
TMS Paper Selection, N° A 73-11.
- 33.- Mitchell, W. E.: U. S. Patent 1 834,960, (1931).
- 34.- Kunda, W. and Veltman, H.: "Decomposition of Jarosite".
Metallurgical Transactions B, Vol. 10B, págs. 439-445,
Septiembre, (1979).
- 35.- Pascal, P.: "Nouveau Traité de Chimie Minérale". Tome
XVII, pág. 636, Masson et Cie., Paris, (1967).
- 36.- Walter-Lévy, L. Quémeneur, E.: "Hydrolysis of ferric sul-
fate at 100°C". C. R. Acad. Sc., 258 (11), págs. 3028-31,
Paris, (1964).
- Walter-Lévy, L. Quémeneur, E.: "Étude de l'hydrolyse
du sulfate ferrique de 25 a 200°C". Bull. Soc. Chim.
Vol. 6, págs. 1947-54, France, (1966).
- 37.- Hanawalt, : Inorganic Index to the Powder Diffraction,
ASTM Publication, PD1S-1B, págs. 293(13-534) y 228(15-
-615), Filadelfia, (1968).
- 38.- Evans y Prior.: "The passivity of metals. Part. IX. The
solubility Product of Freshly Precipitated Ferric Hydroxi-
de". J. Chem. Soc., S 157, (1949).
- 39.- Scatchard, G.: "Concentrated Solutions of Strong Electro-
lytes". Chem. Rev. Vol. 19, págs. 309-327, (1936).
- 40.- De la Cuadra, A. y Limpo, J. L.: "Estudio de sistema
 $\text{Fe}^{3+} - \text{SO}_4\text{H}_2 - \text{SO}_4^{2-}$. Su aplicación en hidrometalurgia".
Rev. Metal. CENIM, Vol. 13, págs. 67-79, Marzo, (1977).

- 41.- Pascal, P.: " Nouveau Traité de Chimie Minéral". Tomo X,
pág. 191, (1956).
- 42.- Jäenecke, Z. Angew. Chem. 33, 278, (1920).